



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DJILLALI LIABES-SIDI BEL ABBES
FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT D'HYDRAULIQUE**



**POLYCOPIE DES TRAVAUX PRATIQUES
TRAITEMENT ET EPURATION DES EAUX**



Niveau concerné : 2^{ème} Année Master, Hydraulique Urbaine (HU) et Ressources Hydrauliques (RH)

Réalisé par : Melle BOUCHENAK KHELLADI Racha Medjda

Année Universitaire : 2025/2026

MATIERE D'ENSEIGNEMENT

Semestre : 3

Unité d'enseignement : UEM 2.1

Matière : TP traitement et Épuration des eaux

VHS : 22h30 (TP : 1h30)

Crédits : 2

Coefficient : 1

a. Objectifs de l'enseignement

Les objectifs assignés par cette matière portent sur l'initiation des étudiants à mettre en pratique les connaissances théoriques acquise dans le cours de l'épuration des eaux résiduaires. L'étudiant sera en mesure d'utiliser les appareils de mesures de paillasse ainsi que les pilotes destinés à réaliser des études sur l'épuration des eaux.

b. Connaissances préalables recommandées

- Chimie des eaux
- Biologie des eaux
- Traitement des eaux
- Épuration des eaux.

c. Contenu de la matière :

TP1 : Mesure des matières en suspension (MES).

TP2 : Mesure des matières volatiles en suspension (MVS).

TP 3 : Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO₅).

TP4 : Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).

TP5 : Détermination du dosage de l'azote total KJELDAHL (NTK) et du dosage du phosphore total (PT).

TP6 : Détermination de l'indice de MOHLMAN (IM).

d. Mode d'évaluation :

Contrôle continu : 100%.

TABLE DES MATIERES

1.	COLLECTE ET CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS	7
1.1.	Directives pour la collecte et la manipulation des échantillons	7
1.2.	Consignes de sécurité pour la collecte et la manipulation des échantillons	8
1.3.	Collecte d'échantillons.....	9
1.3.1.	Types d'échantillons	9
1.3.1.1.	Échantillons instantanés	9
1.3.1.2.	Échantillons composites	10
1.3.1.3.	Échantillons intégrés (pondérés en fonction du débit)	11
1.3.2.	Méthodes d'échantillonnage	11
1.3.2.1.	Échantillonnage manuel	11
1.3.2.2.	Échantillonnage automatique	11
1.3.2.3.	Échantillonnage par sorbant	12
1.3.3.	Récipients d'échantillons	12
1.3.4.	Nombre d'échantillons.....	13
1.3.4.1.	Échantillonnage systématique	13
1.3.4.2.	Échantillons de contrôle qualité (CQ)	14
1.3.5.	Volume des échantillons	14
1.4.	Stockage et conservation des échantillons	14
1.4.1.	Stockage des échantillons avant l'analyse	14
1.4.1.1.	Nature des changements dans les échantillons	15
1.4.1.2.	Intervalle de temps entre la collecte et l'analyse	15
1.4.2.	Techniques de conservation.....	15
2.	SÉCURITÉ ET SANTÉ AU TRAVAIL EN LABORATOIRE	17
2.1.	Organisation de la sécurité	17
2.1.1.	Programme général	17
2.1.2.	Responsabilités spécifiques	17
2.2.	Registres	18
2.3.	Information et formation	18
2.4.	Directives pour les pratiques de sécurité en laboratoire.....	19
2.4.1.	Règles générales	19
2.4.2.	Pratiques de travail	19

2.4.3.	Équipement de protection individuelle (ÉPI).....	20
2.5.	Contrôles d'ingénierie.....	21
2.5.1.	Hottes de laboratoire	21
2.6.	Élimination des déchets.....	21
2.7.	Travail avec des produits chimiques de toxicité chronique modérée ou de toxicité aiguë élevée	21
2.7.1.1.	Travail avec des produits chimiques à toxicité chronique élevée	22
2.7.2.	Dangers physiques.....	23
2.7.3.	Dangers chimiques	24
3.	ANALYSES DES EAUX.....	26
3.1.	Dosage de l'azote	26
3.1.1.	Dosage de l'azote KJELDAHL.....	26
3.1.1.1.	Produits, matériel et instrumentation	27
3.1.1.2.	Mode opératoire	27
3.1.2.	Dosage de l'azote ammoniacal.....	29
3.1.3.	Dosage de l'azote organique	30
3.2.	Dosage des nitrites	30
3.2.1.	Principe.....	30
3.2.2.	Produits nécessaires.....	30
3.2.3.	Matériels nécessaires.....	30
3.2.4.	Instrumentation nécessaire	30
3.2.5.	Mode opératoire	31
3.2.5.1.	Préparation d'une solution fille à 100 mg/l de nitrites	31
3.2.5.2.	Préparation de la gamme étalon	31
3.2.5.3.	Développement de la coloration.....	31
3.2.5.4.	Mesures	31
3.2.5.5.	Résultats	32
3.3.	Mesure des matières en suspension MES	32
3.3.1.	Méthode par filtration.....	32
3.3.1.1.	Principe.....	32
3.3.1.2.	Appareillage et verrerie	32
3.3.1.3.	Réactifs.....	32
3.3.1.4.	Mode opératoire	32

3.3.1.5.	Expression des résultats	33
3.3.2.	Méthode par centrifugation	33
3.3.2.1.	Matériel	33
3.3.2.2.	Mode opératoire	33
3.4.	Mesure des matières volatiles en suspension MVS	33
3.4.1.	Mode opératoire	33
3.4.2.	Formules de calcul	33
3.5.	Mesure de la Demande Chimique en Oxygène DCO.....	34
3.5.1.	Méthode titrimétrique	34
3.5.1.1.	Principe.....	34
3.5.1.2.	Produits nécessaires.....	35
3.5.1.3.	Matériel nécessaire	35
3.5.1.4.	Mode opératoire	35
3.5.1.5.	Essai à blanc	36
3.5.1.6.	Préparation de l'échantillon	36
3.5.1.7.	Dosage	36
3.5.1.8.	Expression des résultats	37
3.5.2.	Méthode spectrophotométrique.....	37
3.5.2.1.	Matériels.....	37
3.5.2.2.	Mode opératoire	37
3.6.	Mesure de la Demande biochimique en Oxygène DBO	37
3.6.1.	Principe de la méthode manométrique	38
3.6.2.	Mode opératoire	38
3.6.3.	Méthode de dilution	39
3.6.3.1.	Mode opératoire	39
3.6.3.2.	Volume de la prise d'essai	40
3.6.4.	Calcul de la DBO	40
3.6.5.	Relation entre la DBO, la DCO et le COT	40
3.7.	Détermination de l'indice de MOHLMAN (IM)	40
3.7.1.	Matériel	41
3.7.2.	Mode opératoire	41
3.7.3.	Expressions des résultats	42
3.7.4.	Interprétation des résultats	42

TABLE DES MATIERES

3.8.	Mesure des phosphates	42
3.8.1.	Méthode de Dosage des Orthophosphates par Colorimétrie	42
3.8.2.	Appareillage Nécessaire	43
3.8.3.	Réactifs.....	43
3.8.4.	Protocole.....	43
3.8.5.	Calcul	43
3.9.	Mesure de l'Oxygène dissous OD.....	44
3.9.1.	Méthode à Électrode à Membrane.....	44
3.9.1.1.	Principe.....	45
3.9.1.2.	Appareillage	45
3.9.1.3.	Procédure.....	45
a)	Étalonnage.....	45
REFERENCES.....		47

1. COLLECTE ET CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

L'objectif de l'échantillonnage est de collecter une portion de matériel dont le volume est suffisamment petit pour être transporté facilement, mais suffisamment grand à des fins d'analyse, tout en représentant fidèlement le matériau échantillonné. Cet objectif implique que les proportions relatives ou les concentrations de tous les composants pertinents soient les mêmes dans les échantillons que dans le matériau échantillonné, et que l'échantillon soit manipulé de manière à ce qu'aucun changement significatif de composition ne se produise avant que les tests ne soient effectués.

Souvent, l'objectif de l'échantillonnage et des tests est de démontrer si la conformité continue aux exigences réglementaires spécifiques a été atteinte. Les échantillons sont présentés au laboratoire pour des déterminations spécifiques, l'échantillonneur étant responsable de la collecte d'un échantillon valide et représentatif. En raison de l'importance croissante accordée à la vérification de l'exactitude et de la représentativité des données, l'accent est mis sur les techniques appropriées de collecte, de suivi et de conservation des échantillons. Souvent, le personnel de laboratoire aide à la planification d'un programme d'échantillonnage, en consultation avec l'utilisateur des résultats des tests. Une telle consultation est essentielle pour s'assurer que les échantillons et les méthodes d'analyse choisis fournissent une base solide et valide pour répondre aux questions qui ont motivé l'échantillonnage et qui satisferont aux exigences réglementaires et/ou spécifiques au projet.

1.1. Directives pour la collecte et la manipulation des échantillons

Pour garantir que votre échantillon est valide pour l'analyse, suivez ces directives essentielles pour éviter toute contamination ou dégradation :

- **Matériel et récipients :**

- Assurez-vous que tout l'équipement d'échantillonnage est propre et certifié avant utilisation.
- Utilisez des récipients d'échantillons qui sont propres et exempts de contaminants. Pour l'analyse organique, faites cuire toutes les bouteilles au four à 450 °C.

- **Remplissage :**

- Ne rincez jamais les récipients avec l'échantillon avant de les remplir. Cela pourrait entraîner la perte du conservateur ou fausser les résultats.
- Pour la plupart des composés organiques, remplissez le récipient à ras bord. Pour les analyses microbiologiques et inorganiques, laissez un espace pour l'aération et le mélange.
- Si le récipient contient déjà un conservateur, veillez à ne pas le déborder pour éviter de le perdre ou de le diluer.

- Sauf pour les composés organiques volatils, laissez un petit espace d'air (environ 1 % du volume) pour permettre l'expansion thermique pendant le transport.
- **Manipulation et conservation :**
 - Réfrigérez les échantillons composites pour la DBO et le nitrite.
 - Assurez-vous que l'échantillon prélevé représente fidèlement sa composition réelle.
- **Documentation et traçabilité :**
 - Créez un registre de chaque échantillon.
 - Identifiez chaque bouteille avec un numéro unique et une étiquette.
 - Documentez toutes les informations pertinentes, y compris le numéro d'identification, le nom du collecteur, la date, l'heure, l'emplacement précis, et le type d'échantillon (instantané ou composite).
 - Notez les conditions environnementales et toute autre donnée utile, comme la température de l'eau, le débit ou les conditions météorologiques.
 - Utilisez de l'encre indélébile (de préférence noire, non à base de solvant) pour toutes les inscriptions.
- **Points d'échantillonnage :**
 - Définissez clairement les points de collecte dans un plan d'échantillonnage, sur des cartes, ou avec des repères physiques. Ces points doivent être facilement identifiables par n'importe quelle autre personne sans qu'elle ait besoin d'une assistance.

1.2. Consignes de sécurité pour la collecte et la manipulation des échantillons

- ✓ **Portez des équipements de protection individuelle (EPI) :** Étant donné le risque de toxicité, utilisez des gants, des tabliers, des combinaisons ou d'autres vêtements de protection adaptés. Assurez-vous toujours que ces vêtements (VPC) offrent une protection suffisante pour les substances que vous manipulez.
- ✓ **Protégez vos yeux :** Portez en permanence des lunettes de sécurité avec des protections latérales ou des lunettes de protection intégrales.
- ✓ **Assurez une ventilation adéquate :** Si des vapeurs toxiques sont présentes, effectuez la collecte dans des zones bien ventilées. Le cas échéant, utilisez un respirateur ou un appareil respiratoire autonome.
- ✓ **Utilisez une hotte de laboratoire :** En laboratoire, ouvrez toujours les récipients d'échantillons sous une hotte pour contenir les vapeurs.

- ✓ **Hygiène personnelle** : Lavez-vous soigneusement les mains avant de manipuler de la nourriture. Il est strictement interdit de manger, de boire ou de fumer près des échantillons, des sites d'échantillonnage et dans le laboratoire.
- ✓ **Gestion des risques d'incendie** : Éloignez les étincelles, les flammes et les sources de chaleur excessive. Si des composés inflammables sont présents, utilisez uniquement des réfrigérateurs antidéflagrants pour les stocker.
- ✓ **En cas de doute** : Pour toute question sur les précautions de sécurité, consultez un hygiéniste du travail ou un professionnel de la sécurité. Pour les échantillons radioactifs, un spécialiste en radioprotection est la personne à contacter.
- ✓ **Étiquetage** : Étiquetez clairement tout échantillon connu ou suspecté d'être dangereux (inflammable, corrosif, toxique, radioactif, etc.) afin que des précautions appropriées soient prises lors de la manipulation, du stockage et de l'élimination.

1.3. Collecte d'échantillons

1.3.1. Types d'échantillons

1.3.1.1. Échantillons instantanés

Les échantillons instantanés sont des échantillons uniques, prélevés à un endroit précis et sur une courte période (généralement quelques secondes ou minutes). Ils représentent donc un "instantané" dans l'espace et dans le temps de la zone d'échantillonnage. Les échantillons instantanés discrets sont prélevés à un emplacement, une profondeur et une heure spécifiques. Les échantillons instantanés intégrés en profondeur sont collectés sur une partie prédéterminée ou sur l'ensemble de la profondeur d'une colonne d'eau, à un emplacement et à un moment donné.

Un échantillon ne peut représenter que la composition de sa source au moment et à l'endroit de la collecte. Cependant, lorsque l'on sait qu'une source a une composition relativement constante sur une longue période ou sur de grandes distances, l'échantillon peut représenter une période plus longue et/ou un volume plus important que le moment et l'endroit spécifiques de sa collecte. Dans de telles circonstances, une source peut être représentée de manière adéquate par un seul échantillon instantané. Les exemples incluent les réserves d'eau souterraine protégées, les approvisionnements en eau subissant un traitement conventionnel et certaines eaux de surface bien mélangées, mais rarement les flux d'eaux usées, les rivières, les grands lacs, les rivages, les estuaires et les panaches d'eaux souterraines.

Lorsque la composition d'une source varie dans le temps, des échantillons instantanés collectés à des intervalles appropriés et analysés séparément peuvent documenter l'étendue, la fréquence et la durée de ces variations. Choisissez les intervalles d'échantillonnage en fonction de la fréquence attendue des changements, qui peuvent varier de 5 minutes à 1 heure ou plus. Les variations saisonnières dans les systèmes naturels peuvent nécessiter un échantillonnage sur plusieurs mois. Lorsque la composition de la source varie dans l'espace (c'est-à-dire d'un endroit à l'autre) plutôt que dans le temps, collectez des échantillons à des endroits appropriés pour atteindre les objectifs de l'étude (par exemple, en amont et en aval d'une source ponctuelle, etc.).

Les mêmes principes s'appliquent à l'échantillonnage des boues d'épuration, des lits de boue et des boues, bien que ces matrices ne soient pas spécifiquement abordées dans cette section. Prenez toutes les précautions possibles pour obtenir un échantillon représentatif ou conforme à un programme d'échantillonnage.

1.3.1.2.Échantillons composites

Les échantillons composites devraient fournir un échantillonnage plus représentatif des matrices hétérogènes où la concentration des analytes d'intérêt peut varier sur de courtes périodes de temps et/ou d'espace. Les échantillons composites peuvent être obtenus en combinant des portions de plusieurs échantillons instantanés ou en utilisant des dispositifs d'échantillonnage automatiques spécialement conçus. Les échantillons composites séquentiels (temporels) sont collectés en utilisant un pompage continu et constant ou en mélangeant des volumes d'eau égaux collectés à des intervalles de temps réguliers. Les échantillons composites proportionnels au débit sont collectés par pompage continu à un débit proportionnel au flux, en mélangeant des volumes d'eau égaux collectés à des intervalles de temps inversement proportionnels au volume de débit, ou en mélangeant des volumes d'eau proportionnels au débit collecté pendant ou à des intervalles de temps réguliers.

Les avantages des échantillons composites incluent la réduction des coûts d'analyse d'un grand nombre d'échantillons, des échantillons plus représentatifs des matrices hétérogènes et des tailles d'échantillons plus grandes lorsque les quantités d'échantillons de test sont limitées. Les inconvénients des échantillons composites incluent la perte des relations entre les analytes dans les échantillons individuels, la dilution potentielle des analytes en dessous des niveaux de détection, l'augmentation des interférences analytiques potentielles et l'augmentation de la possibilité d'interactions entre les analytes. De plus, l'utilisation d'échantillons composites peut réduire le nombre d'échantillons analysés en dessous du besoin statistique requis pour des objectifs de qualité des données ou des objectifs de projet spécifiques.

N'utilisez pas d'échantillons composites avec des composants ou des caractéristiques sujets à des changements significatifs et inévitables pendant le stockage. Analysez les échantillons individuels dès que possible après la collecte et de préférence au point d'échantillonnage. Les exemples incluent les gaz dissous, le chlore résiduel, le sulfure soluble, la température et le pH. Les changements dans des composants tels que l'oxygène dissous ou le dioxyde de carbone, le pH ou la température peuvent produire des changements secondaires dans certains constituants inorganiques tels que le fer, le manganèse, l'alcalinité ou la dureté. Certains analytes organiques peuvent également être modifiés par des changements dans les composants susmentionnés. N'utilisez des échantillons composites temporels que pour déterminer les composants dont il peut être démontré qu'ils restent inchangés dans les conditions de collecte, de conservation et de stockage de l'échantillon.

Collectez les portions individuelles dans une bouteille à large ouverture toutes les heures (dans certains cas, toutes les demi-heures ou même toutes les 5 minutes) et mélangez-les à la fin de la période d'échantillonnage ou combinez-les dans une seule bouteille au fur et à mesure de la collecte. Si des conservateurs sont utilisés, ajoutez-les à la bouteille d'échantillon initialement afin que toutes les portions du composite soient préservées dès leur collecte.

Des dispositifs d'échantillonnage automatiques sont disponibles ; cependant, ne les utilisez que si l'échantillon est conservé comme décrit ci-dessous. Les échantillonneurs composites fonctionnant pendant de longues périodes (de semaines à des mois) doivent faire l'objet d'un nettoyage de routine des récipients et des lignes d'échantillonnage afin de minimiser la croissance d'échantillons et les dépôts.

1.3.1.3.Échantillons intégrés (pondérés en fonction du débit)

Pour certaines fins, l'information nécessaire est mieux fournie par l'analyse de mélanges d'échantillons instantanés collectés à différents points simultanément, ou presque, en utilisant des méthodes pondérées en fonction du débit, telles que les procédures et les équipements à incrément de largeur égale (IWE) ou à incrément de débit égal (IDE). Un exemple de la nécessité d'un échantillonnage intégré se produit dans une rivière ou un cours d'eau dont la composition varie sur sa largeur et sa profondeur. Pour évaluer la composition moyenne ou la charge totale, utilisez un mélange d'échantillons représentant divers points de la section transversale, proportionnellement à leurs débits relatifs. La nécessité d'échantillons intégrés peut également exister si un traitement combiné est proposé pour plusieurs flux d'eaux usées distincts, dont l'interaction peut avoir un effet significatif sur la traitabilité ou même sur la composition. La prédiction mathématique des interactions entre les composants chimiques peut être inexacte ou impossible, et le test d'un échantillon intégré approprié peut fournir des informations plus utiles.

Les lacs et les réservoirs présentent tous deux des variations spatiales de composition (profondeur et emplacement horizontal). Cependant, il existe des conditions dans lesquelles ni les résultats totaux ni les résultats moyens ne sont particulièrement utiles, mais où les variations locales sont plus importantes. Dans de tels cas, examinez les échantillons séparément (c'est-à-dire, ne les intégrez pas).

La préparation d'échantillons intégrés nécessite généralement un équipement conçu pour collecter de l'eau d'échantillon de manière uniforme sur le profil de profondeur. Une connaissance du volume, du mouvement et de la composition des différentes parties de l'eau échantillonnée est généralement requise. La collecte d'échantillons intégrés est un processus compliqué et spécialisé qui doit être décrit de manière adéquate dans un plan d'échantillonnage.

1.3.2. Méthodes d'échantillonnage

1.3.2.1.Échantillonnage manuel

L'échantillonnage manuel implique un équipement minimal, mais peut être excessivement coûteux et prendre beaucoup de temps pour les programmes d'échantillonnage de routine ou à grande échelle. Il requiert des techniciens de terrain formés et est souvent nécessaire pour les enquêtes réglementaires et de recherche où une évaluation critique des conditions sur le terrain et des techniques de collecte d'échantillons complexes sont essentielles. Certains échantillons, comme les eaux contenant de l'huile et de la graisse, sont collectés manuellement.

1.3.2.2.Échantillonnage automatique

Les échantillonneurs automatiques peuvent éliminer les erreurs humaines liées à l'échantillonnage manuel, réduire les coûts de main-d'œuvre, permettre un échantillonnage plus

fréquent et sont de plus en plus utilisés. Assurez-vous que l'échantillonneur automatique ne contamine pas l'échantillon. Par exemple, les composants en plastique peuvent être incompatibles avec certains composés organiques qui sont solubles dans les pièces en plastique ou qui peuvent être contaminés (par exemple, par des esters de phtalate) par contact avec eux. Si les constituants de l'échantillon sont généralement connus, contactez le fabricant d'un échantillonneur automatique concernant l'incompatibilité potentielle des composants en plastique.

Programmez un échantillonneur automatique en fonction des besoins d'échantillonnage. Adaptez soigneusement la vitesse des pompes et la taille des tubes au type d'échantillon à prélever.

1.3.2.3.Échantillonnage par sorbant

L'utilisation de sorbants solides, en particulier des disques de type membrane, est de plus en plus fréquente. Ces méthodes offrent l'avantage d'un échantillonnage rapide et peu coûteux si les analytes d'intérêt peuvent être adsorbés et désorbés efficacement et si la matrice de l'eau est exempte de particules qui obstrueraient le sorbant.

1.3.3. Récipients d'échantillons

Le type de récipient d'échantillon utilisé est d'une importance capitale. Testez les récipients d'échantillons et assurez-vous qu'ils sont exempts des analytes d'intérêt, en particulier lors de l'échantillonnage et de l'analyse pour de très faibles concentrations d'analytes.

Les récipients sont généralement en plastique ou en verre, mais un matériau peut être préféré à l'autre. Par exemple, la silice, le sodium et le bore peuvent s'infiltrer à partir du verre mou, mais pas du plastique, tandis que des traces de certains pesticides et métaux peuvent s'adsorber sur les parois des récipients en verre. Ainsi, les récipients en verre dur sont préférés. Pour les échantillons contenant des composés organiques, n'utilisez pas de récipients en plastique, sauf ceux en polymères fluorés tels que le polytétrafluoroéthylène (PTFE).

Certains analytes peuvent se dissoudre (être absorbés) dans les parois des récipients en plastique. De même, des contaminants provenant des récipients en plastique peuvent s'infiltrer dans les échantillons. Évitez les plastiques dans la mesure du possible en raison de la contamination potentielle par les esters de phtalate. Une défaillance du récipient due à la dégradation du plastique est également possible. Par conséquent, utilisez des récipients en verre pour toutes les analyses organiques telles que les composés organiques volatils, les composés organiques semi-volatils, les pesticides, les BPC, l'huile et la graisse.

Certains analytes (par exemple, les composés bromés, certains pesticides, les composés aromatiques polynucléaires, etc.) sont sensibles à la lumière ; collectez-les dans des récipients en verre ambré pour minimiser la photodégradation. Les bouchons de récipients, généralement en plastique, peuvent également poser problème. N'utilisez pas de bouchons avec des doublures en papier. Utilisez des doublures en feuille d'aluminium ou en PTFE, mais sachez que les doublures métalliques peuvent contaminer les échantillons collectés pour l'analyse des métaux et qu'elles peuvent également réagir avec l'échantillon s'il est acide ou alcalin. Les fioles de sérum avec des septa en caoutchouc ou en plastique doublés de PTFE sont utiles.

Dans de rares situations, il peut être nécessaire d'utiliser des récipients d'échantillons non spécifiquement préparés pour l'usage ou autrement inadaptés à la situation particulière ; documentez ces déviations de manière approfondie. La documentation doit inclure le type et la source du récipient, ainsi que la technique de préparation, par exemple, lavé à l'acide avec un rinçage à l'eau de réactif. À des fins d'assurance qualité, l'inclusion d'un blanc de bouteille peut être nécessaire.

1.3.4. Nombre d'échantillons

En raison de la variabilité inhérente aux procédures d'analyse et d'échantillonnage, un seul échantillon ne suffit pas pour obtenir un niveau de confiance raisonnable. Le nombre d'échantillons requis pour une matrice mobile comme l'eau peut être estimé si l'on connaît l'écart-type global (l'écart-type combiné de l'échantillonnage et de l'analyse).

- **Calcul du nombre d'échantillons**

La formule pour estimer le nombre d'échantillons est la suivante :

$$N \geq \left(\frac{ts}{U} \right)^2$$

Où :

- N = nombre d'échantillons
- t = statistique de Student pour un niveau de confiance donné
- s = écart-type global
- U = niveau d'incertitude acceptable

Par exemple, si s=0,5 mg/L, U= ±0,2 mg/L et qu'un niveau de confiance de 95 % est souhaité, il faudra prélever environ 25 à 30 échantillons.

- **Sources de variabilité**

L'équation ci-dessus suppose que l'erreur totale est connue. La variabilité totale inclut toutes les sources de variabilité :

- La distribution des analytes sur le site d'échantillonnage.
- La collecte, la conservation, la préparation et l'analyse des échantillons.
- La gestion et le rapport des données.

En général, l'erreur d'échantillonnage due à la variabilité de la population (y compris la distribution hétérogène des analytes) est beaucoup plus importante que l'erreur analytique. Malheureusement, l'erreur d'échantillonnage est souvent inconnue, et les analystes ne disposent que de l'erreur publiée pour le système de mesure, ce qui conduit à une sous-estimation du nombre d'échantillons nécessaires. Il est donc préférable d'utiliser les écarts-types obtenus à partir de l'ensemble des opérations d'échantillonnage et d'analyse.

1.3.4.1.Échantillonnage systématique

Pour l'échantillonnage systématique (comme le forage de puits ou l'échantillonnage de grands plans d'eau), des équations spécifiques sont utilisées. Elles relient le nombre d'échantillons à la forme de la grille, à la zone couverte et à l'espacement entre les nœuds de la grille. Cet

espacement est un calcul complexe qui dépend de la taille et de la forme de la zone contaminée à identifier.

1.3.4.2. Échantillons de contrôle qualité (CQ)

Le nombre d'échantillons de contrôle qualité (CQ) nécessaires pour atteindre des niveaux de confiance spécifiques peut également être calculé. Les taux de faux positifs (erreur de type I) et de faux négatifs (erreur de type II) sont des paramètres utiles pour estimer le nombre requis d'échantillons de CQ.

Si la fréquence souhaitée de faux positifs ou de faux négatifs à détecter est inférieure à 10 %, la formule est :

$$n = \frac{\ln \alpha}{\ln (1 - Y)}$$

Où :

- **N** = nombre d'échantillons
- **α** = (1 - niveau de confiance souhaité)
- **Y** = fréquence à détecter (<10%)

Si la fréquence souhaitée est supérieure à 10 %, une solution itérative d'une équation binomiale est nécessaire.

1.3.5. Volume des échantillons

Collectez un échantillon de 1 litre pour la plupart des analyses physico-chimiques. Pour certaines analyses, des volumes plus importants peuvent être nécessaires. Il est fortement recommandé de consulter le laboratoire qui effectuera les analyses afin de vérifier les besoins analytiques et les procédures d'échantillonnage, en lien avec les objectifs de l'étude et les objectifs de qualité des données.

- **Points importants à retenir :**

- ✓ **Évitez d'utiliser un seul échantillon** pour des analyses variées (par exemple, organiques, inorganiques, radiologiques, bactériologiques et microscopiques). Les méthodes de collecte et de manipulation diffèrent pour chaque type d'analyse, ce qui pourrait compromettre les résultats.
- ✓ **Collectez un volume d'échantillon suffisant** dans le conteneur approprié pour respecter les exigences de manipulation, de stockage et de conservation de l'échantillon.

1.4. Stockage et conservation des échantillons

La préservation complète et sans équivoque des échantillons est pratiquement impossible, car une stabilité totale ne peut jamais être atteinte. Les techniques de préservation ne font que retarder les changements chimiques et biologiques qui se produisent inévitablement après la collecte de l'échantillon.

1.4.1. Stockage des échantillons avant l'analyse

1.4.1.1. Nature des changements dans les échantillons

La composition des échantillons peut changer rapidement après la collecte. Certains cations comme l'aluminium, le plomb et le cuivre peuvent être perdus par adsorption sur les parois des récipients en verre. Ces pertes sont minimisées en acidifiant l'échantillon à un pH inférieur à 2,0. Les composés organiques volatils peuvent également être perdus s'il y a un espace de tête (air) dans le récipient. La température, le pH et les gaz dissous peuvent changer en quelques minutes, il est donc recommandé de les mesurer directement sur le terrain.

D'autres changements sont fréquents :

- La précipitation de carbonate de calcium peut faire baisser les valeurs de calcium et de dureté totale.
- Le fer et le manganèse peuvent précipiter ou se dissoudre selon le potentiel d'oxydo-réduction.
- L'activité microbiologique peut modifier les concentrations de nitrates, nitrites, ammoniac et DBO.
- L'oxydation peut entraîner la perte de sulfure, sulfite, ferreux, iodure et cyanure.
- La couleur, l'odeur et la turbidité peuvent varier.
- Le sodium, la silice et le bore peuvent être lixiviés du verre.
- Le chrome hexavalent peut être réduit en chrome trivalent.

Pour les composés organiques volatils et le radon, il est crucial d'éliminer tout espace de tête. Il faut remplir le récipient de manière à ce que le ménisque soit au-dessus du bord, puis le sceller. Après avoir bouché, vérifiez qu'il n'y a pas de bulles d'air. Si c'est le cas, il faut recommencer avec un nouvel échantillon. Les fioles de sérum avec bouchons à septum sont utiles car un échantillon peut être prélevé à la seringue sans ouvrir le récipient.

1.4.1.2. Intervalle de temps entre la collecte et l'analyse

Plus le temps entre la collecte et l'analyse est court, plus les résultats sont fiables. Pour certains paramètres, l'analyse immédiate sur le terrain est obligatoire. Pour les échantillons composites, le temps de collecte est considéré comme étant la fin du prélèvement.

Consultez le laboratoire pour connaître les délais acceptables. Ces délais dépendent de la nature de l'échantillon et de la stabilité des analytes. De nombreuses méthodes réglementaires imposent des limites de temps strictes. Pour ralentir la dégradation par les micro-organismes, maintenez l'échantillon à une température basse (<4°C, mais au-dessus du point de congélation).

1.4.2. Techniques de conservation

Pour minimiser la volatilisation et la biodégradation, les échantillons doivent être maintenus au frais sans geler. Les emballer avec de la glace concassée ou des substituts de glace commerciale est recommandé. Évitez la glace carbonique, car elle peut faire geler les échantillons, casser les récipients en verre et modifier le pH.

Aucune méthode de conservation n'est parfaite. Le choix du conservateur doit être fait en fonction des analyses prévues. Les conservateurs chimiques doivent être ajoutés initialement au récipient pour que l'échantillon soit préservé dès sa collecte. Comme un conservateur peut

interférer avec d'autres analyses, il peut être nécessaire de diviser l'échantillon et de le conserver séparément. N'utilisez jamais de formaldéhyde comme conservateur pour l'analyse chimique, car il affecte de nombreux analytes.

Les principales méthodes de conservation visent à :

- Retarder l'action biologique.
- Retarder l'hydrolyse des composés et des complexes chimiques.
- Réduire la volatilité des constituants.

Ces méthodes incluent le contrôle du pH, l'ajout de produits chimiques, l'utilisation de bouteilles ambrées et opaques, la réfrigération, la filtration et la congélation. En fin de compte, la fiabilité d'une analyse repose en grande partie sur l'expérience et le bon jugement de la personne qui collecte l'échantillon.

2. SÉCURITÉ ET SANTÉ AU TRAVAIL EN LABORATOIRE

La création d'un lieu de travail sûr et sain est la responsabilité de l'organisation, du directeur du laboratoire, du personnel d'encadrement et, enfin, du personnel de laboratoire lui-même. Tous les employés du laboratoire doivent faire tout leur possible pour se protéger et protéger leurs collègues en adhérant de manière consciencieuse au programme de santé et de sécurité qui a été développé et documenté spécifiquement pour leur laboratoire.

2.1. Organisation de la sécurité

2.1.1. Programme général

La responsabilité de l'établissement et de l'application d'un programme de santé et sécurité en laboratoire (SSL) incombe au directeur du laboratoire. Ce programme doit au minimum aborder la protection contre les risques biologiques, chimiques et radiologiques. Il s'agit d'une composante essentielle d'un système de qualité global, garantissant la santé et la sécurité de tout le personnel. Le programme SSL doit être entièrement documenté, le personnel doit être formé, et son application doit être régulièrement auditée. Des registres de toutes les activités doivent être conservés pour documenter les performances et se conformer aux exigences réglementaires.

2.1.2. Responsabilités spécifiques

Les responsabilités spécifiques applicables à différents niveaux de l'organisation sont les suivantes :

1. **Le directeur général (DG) :** Il est responsable en dernier ressort de la SSL au sein de l'organisation et doit, avec les autres responsables et superviseurs, soutenir en permanence le programme SSL.
2. **Le superviseur :** Il a la responsabilité principale du programme SSL dans son groupe de travail.
3. **Le responsable de l'hygiène biologique (RHB) :** Il est chargé de travailler avec les responsables, les superviseurs et les autres employés pour élaborer et mettre en œuvre les politiques et pratiques d'hygiène biologique appropriées ; de surveiller l'approvisionnement, l'utilisation et l'élimination des agents biologiques ; de veiller à ce que les audits et les registres soient tenus à jour ; de connaître les exigences légales actuelles et de chercher des moyens d'améliorer le programme.
4. **Le responsable de l'hygiène chimique (RHC) :** Il a les mêmes responsabilités que le RHB, mais en ce qui concerne les produits chimiques. Il aide également les superviseurs à élaborer des précautions et à s'assurer que les fiches de données de sécurité (FDS) sont disponibles.
5. **Le responsable de l'hygiène radiologique (RHR) :** Il a les mêmes responsabilités que le RHC, mais pour les substances chimiques et l'exposition radiologiques.
6. **Le superviseur de laboratoire :** Il est responsable de l'hygiène chimique dans le laboratoire. Il doit s'assurer que les employés connaissent et suivent les règles, que

l'équipement de protection est disponible et en bon état, et que les inspections de l'équipement d'urgence sont effectuées. Il est également chargé de connaître les exigences légales, de spécifier le niveau d'équipement de protection requis et de s'assurer que les installations et la formation sont adéquates.

7. **Le directeur de projet** : Il a la responsabilité principale des procédures d'hygiène (biologique, chimique et/ou radiologique) pour toutes les opérations sous son contrôle.
8. **L'employé de laboratoire** : Il est responsable de la planification et de la conduite de chaque opération en se conformant aux procédures d'hygiène institutionnelles et en développant de bonnes habitudes d'hygiène personnelle.

2.2. Registres

Maintenez des registres de tous les accidents, y compris les "quasi-accidents" (near-misses), les audits de soins médicaux, les inspections et les formations, pour des périodes de temps spécifiées selon la nature de l'exigence. Conservez ces registres sur des formulaires standardisés contenant suffisamment d'informations pour qu'un enquêteur puisse déterminer qui a été impliqué, ce qui s'est passé, quand et où cela s'est produit, et quelles blessures ou expositions, le cas échéant, en ont résulté. Surtout, ces registres doivent permettre de formuler des actions correctives appropriées lorsque cela est justifié. La norme de pratique pour les activités de santé et sécurité en laboratoire (SSL) exige qu'un journal (registre) soit tenu pour les accidents entraînant une invalidité majeure. Enregistrez non seulement tous les accidents, mais aussi les **quasi-accidents**, pour permettre une évaluation complète de l'efficacité du programme de sécurité. Maintenez un dossier détaillant toutes les recommandations pour le programme SSL.

2.3. Information et formation

La norme de pratique pour la communication des dangers, ou le "droit de savoir" (right-to-know), exige que les employés soient informés des dangers présents sur le lieu de travail.

Le personnel de laboratoire doit être sous la supervision directe et l'observation régulière d'une personne techniquement qualifiée qui doit avoir une connaissance des dangers présents, de leurs effets sur la santé et des procédures d'urgence connexes. Le superviseur doit former le personnel de laboratoire aux pratiques de travail sécuritaires au moment de l'affectation initiale et lorsqu'une nouvelle substance dangereuse est introduite sur le lieu de travail. Le personnel a le droit de savoir quels matériaux dangereux sont présents, les dangers spécifiques créés par ces matériaux et les procédures requises pour se protéger contre ces dangers. La norme de communication des dangers exige que l'information et la formation portent sur les fiches de données de sécurité (FDS), l'étiquetage, l'inventaire chimique de toutes les substances dangereuses sur le lieu de travail, et l'information des sous-traitants sur les substances dangereuses.

La formation portant sur les techniques de santé et de sécurité et les pratiques de travail nécessite un effort concerté de la part de la direction et doit être menée de manière régulière par des personnes compétentes et qualifiées pour être efficace. Les registres de formation doivent être conservés.

2.4. Directives pour les pratiques de sécurité en laboratoire

2.4.1. Règles générales

- **Accidents et déversements :**

- En cas de contact avec les yeux, rincez abondamment à l'eau pendant au moins 15 minutes et consultez un médecin immédiatement.
- En cas d'ingestion, encouragez la personne à boire de grandes quantités d'eau.
- En cas de contact avec la peau, rincez la zone affectée pendant environ 15 minutes et retirez tout vêtement contaminé. Si les symptômes persistent, consultez un médecin.
- Nettoyez rapidement les déversements en utilisant l'équipement de protection et les procédures d'élimination appropriés.

- **Travail seul :** Évitez de travailler seul dans un bâtiment. Ne travaillez pas seul en laboratoire si les procédures sont dangereuses.
- **Vigilance :** Soyez attentif aux conditions dangereuses et assurez-vous qu'elles soient corrigées.

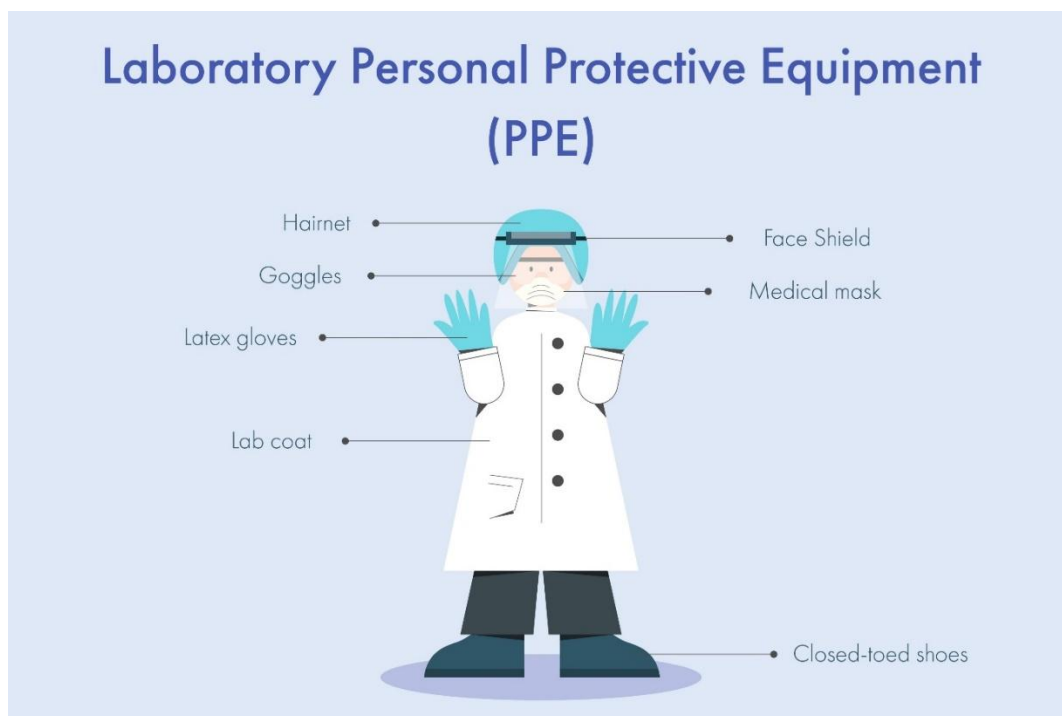
2.4.2. Pratiques de travail

- **Habitudes sécuritaires :** Ne goûtez ni ne sentez les produits chimiques. Aérez tout équipement qui pourrait libérer des substances toxiques, comme les pompes à vide ou les colonnes de distillation.
- **Boîtes à gants et pièces spéciales :** Inspectez les gants et testez les boîtes à gants avant de les utiliser. Ne relâchez jamais de substances toxiques dans les chambres froides ou chaudes, car elles ne sont généralement pas ventilées.
- **Utilisation des produits chimiques :** Utilisez les produits chimiques uniquement dans des zones dotées d'un système de ventilation adéquat.
- **Alimentation et tabac :** Ne mangez, ne buvez, ne fumez ni n'utilisez de produits cosmétiques dans les zones où des produits chimiques de laboratoire sont présents. Lavez-vous toujours les mains avant ces activités.
- **Conservation des aliments :** Ne stockez pas d'aliments ou de boissons dans les réfrigérateurs, la verrerie ou les ustensiles de laboratoire.
- **Équipement et verrerie :** Manipulez et stockez la verrerie avec soin pour éviter de l'endommager. N'utilisez pas de verrerie abîmée. Soyez extrêmement prudent avec les vases Dewar et autres appareils en verre sous vide ; protégez-les pour contenir les fragments en cas d'implosion. Utilisez l'équipement uniquement pour sa fonction prévue.
- **Hygiène :** Lavez bien les zones de peau exposée avant de quitter le laboratoire.
- **Conduite :** Évitez les blagues ou les comportements qui pourraient confondre, surprendre ou distraire un collègue.
- **Succion buccale :** N'utilisez jamais la bouche pour pipeter ou démarrer un siphon.

- **Vêtements de protection** : Ne portez pas de vêtements ou d'équipement de protection personnelle en dehors des zones de laboratoire. Retirez immédiatement les blouses de laboratoire contaminées.
- **Tenue vestimentaire** : Attachez les cheveux longs et rentrez les vêtements amples. Portez toujours des chaussures fermées en laboratoire ; les sandales et chaussures perforées sont interdites.
- **Propreté du lieu de travail** : Maintenez votre espace de travail propre et ordonné. Les produits chimiques et les équipements doivent être étiquetés et rangés correctement. Nettoyez votre zone de travail à la fin de chaque opération ou de chaque journée.
- **Opérations sans surveillance** : Si une opération doit être laissée sans surveillance, laissez les lumières allumées, placez un panneau sur la porte et assurez-vous d'un confinement en cas de défaillance d'un service public (comme l'eau de refroidissement).

2.4.3. Équipement de protection individuelle (ÉPI)

Un programme d'ÉPI bien planifié est crucial pour la sécurité. Cela inclut la connaissance des besoins en ÉPI pour chaque tâche et la manière de l'utiliser correctement.



- **Protection des yeux** : Portez une protection oculaire appropriée (s'applique à toutes les personnes, y compris les visiteurs) là où des produits chimiques sont stockés ou manipulés. Évitez de porter des lentilles de contact en laboratoire, sauf si cela est indispensable, et dans ce cas, informez votre superviseur.
- **Protection de la peau** : Portez des gants appropriés lorsque le risque de contact avec des produits chimiques toxiques existe. Inspectez les gants avant chaque utilisation, lavez-les avant de les enlever et remplacez-les régulièrement.
- **Protection respiratoire** : Si l'exposition routinière aux contaminants atmosphériques est susceptible de dépasser les limites admissibles, un plan de protection respiratoire

complet est nécessaire. Inspectez toujours les respirateurs avant utilisation pour vous assurer d'un bon ajustement.

- **Autres équipements :** Utilisez tout autre équipement de protection et/ou vêtement nécessaire en fonction de la tâche à effectuer.

2.5. Contrôles d'ingénierie

2.5.1. Hottes de laboratoire

Utilisez une hotte pour toute opération pouvant entraîner la libération de vapeurs ou de poussières chimiques toxiques. En règle générale, utilisez une hotte ou un autre dispositif de ventilation locale lorsque vous travaillez avec une substance volatile dont la VLEP (valeur limite d'exposition professionnelle) est inférieure à 50 ppm. Assurez-vous que la hotte fonctionne correctement avant de l'utiliser. Gardez la hotte ouverte au minimum pendant le travail et fermée le reste du temps, sauf pour les ajustements. Rangez le moins de matériel possible dans la hotte et ne bloquez pas les orifices de ventilation. Laissez un espace d'au moins 8 cm sous et autour de tous les objets et assurez-vous qu'ils sont à au moins 15 cm de l'avant de la hotte.

2.6. Élimination des déchets

Chaque opération en laboratoire doit inclure un plan et une formation pour l'élimination des déchets. Déposez les déchets chimiques dans des récipients étiquetés de manière appropriée et suivez les procédures du plan d'hygiène chimique. Ne versez jamais les contaminants suivants dans le système d'égouts : acides ou bases concentrés, substances très toxiques, nauséabondes ou lacrymogènes, substances qui pourraient nuire à l'activité biologique des stations d'épuration, ou celles qui peuvent créer des risques d'incendie ou d'explosion, causer des dommages structurels ou obstruer l'écoulement. Pour plus d'informations sur l'élimination des déchets, consultez la Section 1100.

2.7. Travail avec des produits chimiques de toxicité chronique modérée ou de toxicité aiguë élevée

Cette catégorie inclut des substances comme le diisopropylfluorophosphate, l'acide fluorhydrique et le cyanure d'hydrogène. Les règles suivantes complètent les règles générales pour minimiser l'exposition par toutes les voies. Ces précautions s'appliquent aux substances de toxicité chronique modérée ou aiguë élevée utilisées en quantités significatives.

a. Localisation

Utilisez et stockez ces substances uniquement dans des zones à accès restreint avec des panneaux d'avertissement spéciaux. Utilisez toujours une hotte (préalablement évaluée pour confirmer une performance adéquate avec une vitesse frontale d'au moins 24 m/min) ou un autre dispositif de confinement pour les procédures pouvant entraîner la génération d'aérosols ou de vapeurs. Ces vapeurs doivent être piégées pour éviter leur rejet.

b. Protection individuelle

Évitez toujours le contact avec la peau en utilisant des gants, des manches longues et d'autres vêtements de protection appropriés. Lavez toujours vos mains et vos bras immédiatement après avoir travaillé avec ces produits.

c. Registres

Tenez des registres des quantités de ces matériaux en stock, des quantités utilisées et des noms des travailleurs impliqués.

d. Prévention des déversements et des accidents

Soyez toujours préparé aux accidents et aux déversements. Assurez-vous qu'au moins deux personnes sont présentes si un composé très toxique ou de toxicité inconnue est utilisé. Stockez les récipients fragiles de ces substances dans des plateaux résistants aux produits chimiques. Travaillez au-dessus de ces plateaux ou couvrez les surfaces de travail et de stockage avec du papier absorbant amovible. En cas de déversement majeur en dehors de la hotte, évacuez la zone et assurez-vous que le personnel de nettoyage porte un équipement de protection approprié.

e. Déchets

Décontaminez ou incinérez minutieusement les vêtements et les chaussures contaminés. Si possible, décontaminez chimiquement. Stockez les déchets contaminés dans des récipients fermés, correctement étiquetés et étanches (pour les liquides, dans des bouteilles en verre ou en plastique remplies à moitié de vermiculite).

2.7.1.1. Travail avec des produits chimiques à toxicité chronique élevée

Ces règles s'appliquent aux substances très dangereuses comme le diméthylmercure ou les agents cancérigènes puissants, lorsqu'elles sont utilisées en quantités significatives.

- **Accès contrôlé :** Toutes les manipulations doivent se faire dans une zone d'accès restreint, comme une hotte dédiée ou une boîte à gants. Tous les utilisateurs doivent être conscients des substances présentes et des précautions à prendre.
- **Approbations :** Un plan d'utilisation et d'élimination de ces matériaux doit être préparé et approuvé par le superviseur.
- **Prévention de la contamination :** Les pompes à vide doivent être protégées et ventilées dans la hotte. Tout équipement ou verrerie contaminé doit être décontaminé dans la hotte avant d'être déplacé. La zone de travail doit être décontaminée une fois l'opération terminée.
- **À la sortie :** En quittant la zone contrôlée, retirez vos vêtements de protection et lavez soigneusement vos mains, avant-bras, visage et cou.
- **Nettoyage :** Utilisez un aspirateur équipé d'un filtre HEPA ou une serpillière humide. Ne balayez jamais à sec s'il s'agit d'une poudre toxique.
- **Surveillance médicale :** En cas d'utilisation régulière de quantités significatives de ces substances, consultez un médecin pour une surveillance médicale régulière.
- **Registres :** Tenez des registres précis des quantités stockées, utilisées, des dates d'utilisation et des noms des utilisateurs.
- **Signalisation :** La zone contrôlée et les contenants des substances doivent être clairement identifiés par des panneaux d'avertissement et d'accès restreint.
- **Déversements :** Ayez toujours un plan d'urgence, l'équipement et les matériaux nécessaires pour minimiser les expositions en cas d'accident.

- **Stockage** : Stockez ces produits chimiques uniquement dans une zone ventilée et à accès limité.
- **Boîtes à gants** : Vérifiez l'étanchéité des boîtes à gants avant chaque utilisation. Les gaz sortants doivent être piégés ou filtrés avant d'être relâchés.
- **Déchets** : Les contenants de déchets contaminés doivent être transférés dans un second conteneur, sous la supervision de personnel autorisé.

2.7.2. Dangers physiques

a. Électricité

Assurez-vous que l'équipement électrique est conforme aux normes. Mettez à la terre tous les appareils ou utilisez des modèles à double isolation. Utilisez des disjoncteurs différentiels. N'installez pas de prises électriques à l'intérieur des hottes et n'utilisez pas d'équipement près de solvants inflammables. Utilisez des réfrigérateurs de sécurité approuvés. Débranchez l'équipement avant toute réparation et ne contournez jamais les dispositifs de sécurité.

b. Rayonnements non ionisants

Ces rayonnements incluent les fréquences radio, les micro-ondes, l'ultraviolet (UV), la lumière visible et l'infrarouge. Le rayonnement UV et les lasers sont couramment utilisés et peuvent être dangereux.

- **Précautions** : Portez des lunettes de sécurité avec des protections latérales pour vous protéger des UV.
- **Blindage** : Fournissez un blindage approprié (les surfaces métalliques réfléchissantes peuvent être utilisées).
- **Utilisation** : Éteignez les lampes UV lorsqu'elles ne sont pas utilisées.
- **Signalisation** : Affichez des panneaux d'avertissement et installez des voyants lumineux pour indiquer que ces appareils sont en marche.

c. Dangers mécaniques

- **Éléments en mouvement** : Protégez les courroies, poulies, chaînes, arbres rotatifs et autres mécanismes. Cela inclut les pompes à vide, mélangeurs, broyeurs, et outils électriques portables.
- **Pièces à haute vitesse** : Protégez les centrifugeuses et autres équipements à pièces tournantes pour éviter qu'elles ne s'envolent.
- **Vibrations** : Fixez solidement les équipements qui vibrent (comme les compresseurs d'air) pour éviter qu'ils ne se déplacent et ne fassent tomber des objets des étagères ou des paillasses.

d. Gaz comprimés

- **Sécurité des cylindres** : Les cylindres de gaz peuvent exploser s'ils sont mal manipulés.
- **Manipulation** : Déplacez les cylindres de gaz uniquement avec des chariots ou des diables.
- **Sécurisation** : Fixez solidement les cylindres pendant le stockage, le transport et l'utilisation.

- **Identification** : N'utilisez pas d'adaptateurs non prévus et identifiez clairement le contenu de chaque cylindre.

2.7.3. Dangers chimiques

a. Précautions générales

Les blessures chimiques peuvent être externes ou internes. Les blessures externes sont causées par le contact avec des substances caustiques ou corrosives, comme les acides. Les blessures internes sont dues à l'inhalation, au contact cutané ou à l'ingestion de substances toxiques. Le respect des **valeurs d'exposition** les plus faibles recommandées est crucial pour la protection de la santé, car les réglementations peuvent varier. La corrosion des équipements est aussi un risque de sécurité important.

b. Acides et bases inorganiques

Les acides et bases inorganiques sont des irritants sévères pour le système respiratoire et les yeux. Les formes liquides ou solides peuvent causer des brûlures graves. Le danger augmente lorsqu'ils sont chauffés.

- **Stockage** : Stockez les acides et les bases séparément, dans des zones bien ventilées, à l'écart des matières organiques volatiles et oxydables.
- **Manipulation** : Utilisez des récipients de transport adaptés. Travaillez sous une hotte et ajoutez toujours les acides et bases à l'eau lentement (et non l'inverse), tout en remuant, pour éviter les éclaboussures.
- **Procédures d'urgence** : En cas de contact cutané, rincez abondamment à l'eau. Pour les yeux, rincez immédiatement pendant au moins 15 minutes et consultez un médecin.

c. Acide perchlorique et autres produits chimiques hautement réactifs

L'acide perchlorique concentré peut réagir violemment avec les matières organiques et former des composés explosifs. Il nécessite une hotte dédiée. L'acide perchlorique cause des brûlures graves au contact de la peau, des yeux et des voies respiratoires. Soyez extrêmement prudent lors du stockage et de la manipulation de substances très réactives, comme les oxydants forts, et ne les stockez pas à proximité de réducteurs.

d. Solvants et réactifs organiques

De nombreux solvants organiques possèdent des valeurs d'exposition (PELs/TLVs). Cependant, même si certains réactifs n'en ont pas, cela ne signifie pas qu'ils sont moins dangereux. Certains, comme le benzène et le chloroforme, sont des cancérogènes présumés et doivent être manipulés avec une extrême prudence.

- **Solvants** : Les alcools sont des substances enivrantes qui peuvent irriter les muqueuses. Les hydrocarbures chlorés peuvent provoquer des lésions du système nerveux central et du foie. Les hydrocarbures peuvent irriter la peau. En raison de leur volatilité, une ventilation adéquate est essentielle pour éviter les dangers d'incendie ou d'explosion.
- **Réactifs** : Les acides organiques sont majoritairement solides et peuvent former des aérosols. Les colorants et les indicateurs présentent également ce risque. Les pesticides

sont des poisons et doivent être manipulés avec des gants et des vêtements de protection. Les composés chlorés présentent des risques similaires à ceux des solvants chlorés.

- **Traçabilité :** Une étiquette indiquant la date de péremption permet de suivre l'utilisation et de garantir l'élimination des produits chimiques périmés.

3. ANALYSES DES EAUX

3.1. Dosage de l'azote

L'azote organique continu dans les eaux naturelles ou usées peut provenir d'une fuite de produits organiques azotés synthétiques, en particulier du fait des rejets industriels. Cet azote peut aussi être d'origine naturelle, résultant de la décomposition des végétaux, des animaux ou de leur métabolisme (acide aminés, protéines, urée, etc).

Ces dérivés organiques azotés naturels sont biodégradables par les micro-organismes et transformés en azote ammoniacal avant d'être oxydés.

L'azote peut se présenter dans les eaux aussi bien sous forme minérale qu'organique. En général, s'agissant des eaux naturelles, ce sont les formes minérales qui sont de loin les plus importantes.

Un certain nombre de termes doivent être précisés :

- Azote total : L'azote total comprend l'ensemble des formes azotées, aussi bien minérales qu'organiques.
- Azote KJELDAHL : L'azote KJELDAHL correspond à celui qui se trouve sous la forme de composés azotés organiques et d'ammonium. Il ne comprend donc pas des composés oxydés de l'azote tels les nitrates et nitrites, ni certaines autres formes, oximes, hydrazine, hétérocycles. L'expression « azote KJELDAHL » trouve son origine dans le nom de celui qui a mis au point la méthode universelle utilisée pour doser les fractions azotées concernées.
- Azote minéral : L'azote minéral est constitué par l'ammoniaque, les nitrites, les nitrates.
- Azote organique : L'azote organique est essentiellement formé par des protéines, des polypeptides, de l'urée, des acides aminés.
- Azote ammoniacal : L'azote ammoniacal représente l'azote sous la forme NH_4^+

Il existe les relations suivantes entre les différentes fractions azotées :

$$N_{\text{total}} = N_{\text{organique}} + N_{\text{minéral}} \quad (1)$$

$$N_{\text{KJELDAHL}} = N_{\text{organique}} + N\text{-NH}_4^+ \quad (2)$$

$$N_{\text{minéral}} = N\text{-NH}_4^+ + N\text{-NO}_2^- + N\text{-NO}_3^- \quad (3)$$

La relation (2) permet ainsi de déterminer l'azote organique à partir de la mesure de l'azote KJELDAHL et de l'azote ammoniacal.

$$\text{On a en effet : } N_{\text{organique}} = N_{\text{KJELDAHL}} - N\text{-NH}_4^+ \quad (4)$$

Nota : L'expression « azote total » est parfois employée pour définir ce qui correspond en fait à « l'azote KJELDAHL ». C'est là une mauvaise habitude, source d'erreurs regrettables.

3.1.1. Dosage de l'azote KJELDAHL

L'azote organique est minéralisé sous forme de sulfate d'ammonium par l'action conjuguée de l'acide sulfurique et de catalyseurs de minéralisation.

Les ions NH_4^+ qui résultent de cette minéralisation, ainsi que ceux qui préexistaient dans l'eau, sont transformés ensuite en ammoniac par une lessive de soude.

L'ammoniac est alors entraîné par un courant de vapeur vers une solution de piégeage où il pourra être dosé par simple acidimétrie.

3.1.1.1. Produits, matériel et instrumentation

- ✓ *Produits*
- ✓ Catalyseur de minéralisation ;
- ✓ Acide sulfurique concentré (produit dangereux) ;
- ✓ Solution d'acide borique agent anti moussant ;
- ✓ Solution d'acide sulfurique 0,1 N ;
- ✓ Lessive de soude à 300 g/l (produit dangereux) ;
- ✓ Indicateur coloré.
- ✓ *Matériel*
- ✓ Tubes de minéralisation ;
- ✓ Burette de 25 ml ;
- ✓ Pipettes de 10 et 25 ;
- ✓ Jaugé de 100 ml ;
- ✓ Eprouvettes de 10 et 100 ml ;
- ✓ Bêchers ;
- ✓ Billes de verre ;
- ✓ Agitateur magnétique.
- ✓ *Instrumentation*
- ✓ Unité de distillation
- ✓ Digesteur

3.1.1.2. Mode opératoire

Mettre le digesteur sous tension dès l'arrivée au laboratoire.

On préparera simultanément trois prises d'essais du même échantillon.

Introduire successivement dans chaque tube de minéralisation :

- ✓ Environ 3 g de catalyseur ;
- ✓ 100 ml d'échantillon à l'éprouvette ;
- ✓ 10 ml d'acide sulfurique concentré, à l'éprouvette et avec précaution ;
- ✓ Quelques gouttes d'anti moussant ;
- ✓ Quelques billes de verre.

a) Minéralisation

- ✓ Placer les tubes dans les loges du digesteur ;
- ✓ Raccorder les tubes au collecteur ;
- ✓ Mettre en marche la trompe à eau reliée au collecteur ;
- ✓ Agir sur le rhéostat de telle sorte que l'ébullition soit sans excès ;

- ✓ Augmenter légèrement la puissance de chauffe, dès que l'eau a disparu et qu'il ne reste pratiquement plus que l'acide ;
- ✓ Laisser la minéralisation se faire durant 45 mn dès l'apparition des fumées blanches ;
- ✓ Eteindre le digesteur à l'issue de ce laps de temps ;
- ✓ Saisir le collecteur avec la pince prévue à cet usage et déposer avec précaution les tubes sur le portoir ;
- ✓ Laisser refroidir puis retirer le collecteur ;
- ✓ Dissoudre de nouveau le précipité au cas où il apparaîtrait, en y ajoutant doucement un peu d'eau distillée.

Attention : *Au cours de cette opération dangereuse, il s'agit de l'addition d'eau à un acide concentré. Pour ce faire, il est impératif d'orienter le tube vers une direction ne présentant aucun risque pour vous et vos voisins.*

b) Distillation

La mise en route de l'appareil doit être effectuée en présence du moniteur qui effectuera les réglages éventuels et en respectant scrupuleusement l'ordre des séquences suivant :

- ✓ Ouvrir le robinet d'eau et vérifier que le débit est d'environ 11/mn ;
- ✓ Mettre l'appareil sous tension ;
- ✓ Vérifier que le vase intermédiaire est vide, sinon ouvrir le robinet de vidange et le refermer lorsque l'opération est effectuée ;
- ✓ Mettre une ou deux gouttes de phénophtaléine dans chacun des tubes échantillons ;
- ✓ Positionner un tube sur son support et veiller à ce que le flexible en PTFE soit immergé d'au moins 1 cm dans la solution;
- ✓ Ajouter éventuellement avec précaution, un peu d'eau;
- ✓ Obturer le tube avec le bouchon de raccord et poser le tube sur le plateau basculant;
- ✓ Placer un erlenmeyer contenant 25 ml d'acide borique (éprouvette) sur le socle de réception;
- ✓ Introduire dans l'erlenmeyer quelques gouttes d'indicateur coloré;
- ✓ Ajouter la quantité d'eau distillée nécessaire pour que le tube soit au contact de la solution d'acide borique;
- ✓ Introduire doucement environ 50 cm³ de soude à l'acide du robinet marqué « NaOH »;
- ✓ Refermer le robinet.

Note : En général la solution contenue dans le tube à distiller vire au rose, couleur de la phénophtaléine en milieu basique. Cette couleur peut cependant disparaître au début, puis réapparaître au cours de la distillation. Si la quantité de soude introduite n'est pas suffisante, le milieu restera acide et la coloration rose ne se manifestera pas !

- ✓ Mettre en marche la distillation en agissant sur le robinet marqué « distillation » ;
- ✓ Observer que la solution contenue dans l'erlenmeyer vire rapidement au vert ;
- ✓ Recueillir environ 100 à 200 ml de distillat ;
- ✓ Retirer l'erlenmeyer ;
- ✓ Rincer le flexible d'un jet de pissette et recueillir les eaux de rinçage ;
- ✓ Fermer le robinet « distillation » ;

- ✓ Observer, dans les secondes qui suivent, l'aspiration du contenu du tube de distillation dans le vase intermédiaire ;
- ✓ Retirer le tube de distillation avec un gant d'amiante et le déposer sur son portoir ;
- ✓ Actionner le robinet « vidange » pour éliminer le contenu du vase intermédiaire ;
- ✓ Rincer le flexible en PTFE, l'appareil est prêt pour une nouvelle distillation.

c) Protocole

- ✓ Titrer le contenu de l'ermeneyer par H_2SO_4 à 0,1 N jusqu'à ce que la solution verte revienne à sa couleur initiale ;
- ✓ Noter V_1 le volume d'acide utilisé ;
- ✓ Vider et rincer l'ermeneyer ;
- ✓ Introduire 25 ml d'acide borique (indicateur coloré) dans l'ermeneyer, et procéder au même dosage que pour le distillat ;
- ✓ Noter V_0 le volume d'acide utilisé pour obtenir le changement de coloration, V_0 correspond à l'ammoniac éventuellement apporté par le tampon borique ;
- ✓ Noter $(V_1 - V_0)$ représente le volume d'acide utilisé pour neutraliser le seul ammoniac libéré par l'échantillon après minéralisation.

• **Expression des résultats**

On a : $N_1 * (V_1 - V_0) = N_2 * V_2$

$$N_2 = N_1 * (V_1 - V_0) / V_3$$

Avec : $(V_1 - V_0)$ = volume d'acide nécessaire à la neutralisation ;

N_1 = normalité de l'acide ;

V_2 = volume de la prise d'essai (100 ml) ;

N_2 = normalité de la solution d'ammoniac.

L'azote en mg/l s'exprime alors par $T_2 \text{ mg/l} = N_2.1000.14$

3.1.2. Dosage de l'azote ammoniacal

Il est rigoureusement identique à celui du dosage de l'azote KJELDAHL si ce n'est que l'on ne procède pas à la minéralisation.

On préparera simultanément trois prises d'essais du même échantillon. Introduire 100 ml de l'échantillon dans chaque tube de distillation et reprendre toutes les étapes de (b et c).

$$N_1 (V_1' - V_0) = N_3 V_3$$

$$N_3 = N_1 (V_1' - V_0) / V_3$$

$$T_3 \text{ mg/l} = N_3.1000.14$$

Avec : V_1' = volume d'acide utilisé pour le distillat

$(V_1' - V_0)$ = volume d'acide nécessaire à la neutralisation de NH_4^+ initialement présent sous cette forme dans l'échantillon

N_1 = normalité de l'acide

V_3 = volume de la prise d'essai (100ml)

N_3 = normalité de la solution d'ammoniac

3.1.3. Dosage de l'azote organique

$$N_{\text{organique}} = N_{\text{KJELDAHL}} - N\text{-NH}_4^+$$

$$T_{\text{organique}} \text{ ml/l} = T_2 - T_3$$

Nota : On aura intérêt à mettre en route simultanément et le plus rapidement possible, l'ensemble des minéralisations. L'azote ammoniacal sera dosé durant la minéralisation des échantillons.

3.2. Dosage des nitrites

Les nitrites sont les sels de l'acide nitreux. L'acide nitreux est un acide instable de formule HNO_2 . La formule de l'ion nitrite est NO_2^- . La contamination des eaux souterraines et superficielles par les nitrates est un problème rencontré de plus en plus fréquemment. Les nitrates se transforment en nitrites et éventuellement en nitrosamines au niveau du tube digestif. La présence de nitrites dans le sang empêche l'hémoglobine de fixer convenablement l'oxygène et entraîne ainsi des risques de méthémoglobinémie aiguë. En outre, les nitrites sont très toxiques pour les poissons et souvent mortels. C'est la raison pour laquelle la teneur en nitrites dans l'eau potable est réglementée et, indirectement celle des nitrates en raison de leur capacité à se transformer en nitrites.

Les nitrites sont dosés par spectrophotométrie à 520 nm après avoir formé un complexe coloré avec la N-[naphtyl-1] éthylène diamine.

3.2.1. Principe

On réalise la diazotation de la sulfanilamide par NO_2^- en milieu acide et en présence de la Nnaphtyléthylène diamine. Il se produit alors une réaction de copulation conduisant à la formation d'un complexe coloré pourpre permettant un dosage colorimétrique. La lecture des densités optiques est effectuée pour $\lambda = 543 \text{ nm}$.

3.2.2. Produits nécessaires

- Solution de sulfanilamide à 1% dans HCl 10% ;
- Solution de di chlorhydrate de N-1 naphtyl éthylène diamine à 0.1% ;
- Solution mère étalon de nitrites à 100 mg/l.

3.2.3. Matériels nécessaires

- Fioles jaugées de 100 ml ;
- Fioles jaugées de 50 ml ;
- Pipettes jaugées de 10 ml ;
- Burette de 50 ml, pince et statif ;
- Pipette graduée de 10 ml ;

3.2.4. Instrumentation nécessaire

- Photocolorimètre et sa cuve.

3.2.5. Mode opératoire

3.2.5.1. Préparation d'une solution fille à 100 mg/l de nitrites

- Prélever 10 ml à l'aide d'une pipette jaugée de la solution mère à 100 mg/l ;
- Introduire ces 10 ml dans une fiole jaugée de 100 ;
- Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- Boucher la fiole et bien mélanger ;
- Vérifier qu'on a ainsi réalisé une solution fille F₁ à 10 mg/l de nitrites ;
- Rincer la pipette d'abord avec de l'eau distillée puis avec la solution précédente ;
- Introduire 10 ml de F₁ dans une seconde fiole jaugée de 100 ml ;
- Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- Boucher la fiole et bien mélanger ;
- Vérifier qu'on a ainsi réalisé une solution fille F₂ à 5 mg/l de nitrites.

3.2.5.2. Préparation de la gamme étalon

Introduire dans une série de fioles jaugée de 50 ml, les solutions suivantes :

Tableau 1 : Volumes des réactifs à considérer pour la préparation de la gamme étalon

N° de fioles	T	1	2	3	4	5
Solution F ₂	0	1	2.5	5	7.5	10
Eau distillée			Compléter à 50 ml			
Correspondance mg/l de nitrites	0	0.02	0.05	0.1	0.15	0.2

3.2.5.3. Développement de la coloration

- Reprendre les diverses fioles T, 1, 2, 3, 4, 5
- Introduire l'échantillon dans une fiole de 50 ml, jusqu'au trait de jauge. Soit E cette fiole.
- Ajouter à chacune des fioles en respectant le protocole suivant :

Tableau 2 : Volume des réactifs à considérer

N° de fioles	T	1	2	3	4	5	E
Sulfanilamide				1 ml			
			Agiter vigoureusement et attendre 5 mn				
N – 1 naphtyléthylène				1 ml			
diamine			Bien mélanger, attendre 10 mn				

3.2.5.4. Mesures

- Afficher 543 nm sur le photolorimètre ;
- Remplir la cuve avec le contenu de la fiole T ;
- Annuler la densité optique de T ;

- Mesurer la densité optique des solutions 1, 2, 3, 4, E.

3.2.5.5.Résultats

- Tracer la courbe d'étalonnage $D = f(c)$
- Reporter sur la courbe d'étalonnage la densité optique de l'échantillon,
- Déduire la concentration en nitrites.

3.3. Mesure des matières en suspension MES

Les matières en suspension (MES) constituent l'ensemble des particules minérales et/ou organiques présentes dans une eau naturelle ou polluée. Elles peuvent être composées de particules de sable, de terre et de sédiment arrachées par l'érosion, de divers débris apportés par les eaux usées ou les eaux pluviales très riches en MES, d'êtres vivants planctoniques (notamment les algues). Elles correspondent à la concentration en éléments non dissous d'un échantillon.

L'abondance des matières en suspension dans l'eau favorise la réduction de la luminosité et abaisse la production biologique du fait, en particulier, d'une chute de l'oxygène dissous consécutive à une réduction des phénomènes de photosynthèse.

3.3.1. Méthode par filtration

3.3.1.1.Principe

Les MES s'obtiennent soit par filtration des effluents peu chargés soit par centrifugation des solutions, séchage jusqu'à obtenir un résidu sec. La mesure des MES par filtration repose sur le principe de la double pesée : un volume d'eau est filtré sur une membrane (préalablement pesée à vide) de 1,5 microns et les résidus sur cette dernière sont pesés. Le rapport de la différence de masse sur le volume d'eau filtré donne la concentration des MES en milligramme/litre.

3.3.1.2.Appareillage et verrerie

- Equipement de filtration sous vide ;
- Filtres en microfibres de verre Wattman GF/C ($\varnothing$ 47mm) ;
- Fioles jaugées ou éprouvettes graduées ;

3.3.1.3.Réactifs

Ce protocole de détermination n'utilise pas de réactifs.

3.3.1.4.Mode opératoire

- Prendre une membrane GFC et la marquer avec précaution pour ne pas l'abîmer ;
- Peser la membrane et noter sa masse à vide M_0 ;
- Placer la membrane sur la rampe de filtration ;
- Bien agiter l'échantillon ;
- Prélever un volume de l'échantillon et le transvider sur la membrane ;
- Procéder à la filtration : le volume filtré ne doit pas dépasser 1 litre et la filtration ne doit pas durer plus d'une demi-heure.
- Récupérer la membrane après la filtration, puis la placer dans une étuve à 105°C pendant 1h30 mn pour enlever l'excès d'eau ;

- Peser de nouveau la membrane, après séchage, puis noter sa masse M_1 .

3.3.1.5. Expression des résultats

Le rapport entre la différence des masses et le volume filtré donne la concentration de matières en suspension dans l'échantillon. On applique la formule suivante :

$$CMES = \frac{M_1 - M_0}{V}$$

CMES : concentration des MES en mg/l ;

M_0 : masse de la membrane avant filtration ;

M_1 : masse de la membrane après filtration ;

V : volume d'échantillon filtré.

3.3.2. Méthode par centrifugation

Un certain volume d'eau est centrifugé à 4500 tr/mn, pendant 20 minutes. Le culot est ensuite recueilli, séché à 105 °C, refroidi et pesé. Ensuite, il est calciné à (525 ± 25) °C, refroidi puis pesé.

3.3.2.1. Matériel

- Centrifugeuse susceptible de tourner à 4500 tr/mn ;
- Etuve ;
- Four ;
- Creusets en porcelaine.

3.3.2.2. Mode opératoire

Centrifuger un volume d'eau homogénéisée à 4500 tr/mn pendant 20 minutes ; séparer le liquide surnageant par siphonnage sans perturbation du dépôt. Les culots de matières sont transvasés dans une capsule tarée auparavant soit M_1 . Rincer les tubes ayant contenu l'échantillon par l'eau distillée. Introduire les eaux de lavage avec les culots dans la capsule, que l'on met par la suite dans une étuve réglée à 105 °C jusqu'à évaporation totale de l'eau. Refroidir dans un dessiccateur pendant 30 à 40 minutes. Peser alors la capsule soit M_2 . La capsule est portée à 525 ± 25 °C pendant 02 heures. Refroidir de la même manière et peser la capsule une troisième fois soit M_3 .

M_1 : poids en gramme de la capsule vide.

M_2 : poids en gramme de la capsule + culots après chauffage à 105 °C.

M_3 : poids en gramme de la capsule après calcination à (525 ± 25) °C.

3.4. Mesure des matières volatiles en suspension MVS

3.4.1. Mode opératoire

Utiliser les résultats de la mesure des matières en suspension de la section 3.3.

- Introduire le résidu après chauffage dans un four à $550^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ pour calcination pendant 2 heures.
- Refroidir dans un dessiccateur.
- Procéder à la pesée et enregistrer la valeur de sa masse M_2 .

3.4.2. Formules de calcul

$$M_{mvs} = (M_1 - M_0) - M_2.$$

$$C_{mvs} = (M_1 - M_0) / V$$

M_{mvs} : Matières volatiles en suspension ;

M_0 : Masse de la membrane à vide (avant filtration) ;

M_1 : Masse de la membrane + le résidu de filtration ;

V : Volume filtré.

C_{mvs} : Concentration des M.V.S.

On peut avoir les normes des MVS par les MES (70% de sa valeur) car on a :
 $MES = 30\%MMS + 70\%MVS$

MMS : Matière minérale sèche

3.5. Mesure de la Demande Chimique en Oxygène DCO

La dégradation des matières organiques (d'hydrates de carbone, de matières protéiques, d'acides aminés, de lipides et autres substances de réserves) déversées dans les cours d'eau entraîne une consommation de l'oxygène dissout dans l'eau. Cela se fait au détriment des organismes vivants et peut entraîner ainsi l'asphyxie du milieu. La pollution par les matières organiques est provoquée par les rejets industriels (industries chimiques, pétrolières, agro-alimentaires, ...) et les rejets des populations urbaines. L'importance de cette pollution dans un effluent peut être évaluée par la demande chimique en oxygène (DCO).

La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau, au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Ainsi, par la mesure de la DCO, on pourra évaluer la charge polluante d'une eau usée en matières organiques avant et après un traitement physique, chimique ou biologique afin de contrôler le fonctionnement d'une STEP et l'activité des microorganismes.

3.5.1. Méthode titrimétrique

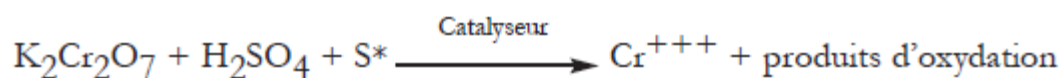
3.5.1.1.Principe

Dans des conditions opératoires bien définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par le dichromate de potassium en milieu acide et en présence de catalyseurs. Un agent masquant permet d'éviter l'interférence éventuelle des chlorures.

L'excès de dichromate introduit est dosé par un réducteur, le sulfate ferreux, on peut ainsi remonter à la quantité de dichromate consommé par les matières oxydables. Un indicateur approprié permet de détecter la fin du dosage.

Les réactions peuvent être schématisées comme suit :

- *Oxydation des substances (S^*) présentes dans l'eau*



- *Intervention d'un agent masquant*

Pour éviter l'oxydation des ions chlorures en chlore, on utilise le sulfate de mercure (II) qui complexe les ions Cl^- :



- Réaction de dosage



3.5.1.2. Produits nécessaires

- Acide sulfurique concentré $d = 1,83 \text{ g/l}$ (dangereux) ;
- Acide sulfurique dilué 4 M ;
- Solution de sulfate d'argent dans l'acide sulfurique concentré, (dangereux) ;
- Solution de sulfate de fer d'ammonium environ 0,12 M ;
- Sulfate de mercure en cristaux ;
- Solution de dichromate de potassium 0,04 M ;
- Solution de ferroïne.

3.5.1.3. Matériel nécessaire

- Dispositif à reflux ;
- Ballons de 250 ml ;
- Pipette jaugée de 5 ml ;
- Burette de 25 ml ;
- Eprouvette de 10 ml et de 20 ml ;
- Rampe chauffante ;
- Agitateur magnétique.

3.5.1.4. Mode opératoire

Il est nécessaire, avant d'effectuer la détermination de la DCO proprement dite, de vérifier le titre de la solution ferreuse et de procéder à un essai à blanc.

- Vérification du titre de la solution ferreuse

Compte tenu de l'extrême oxydabilité de Fe^{++} , cette vérification doit se faire chaque jour.

- Introduire 10 ml de solution de dichromate dans un bécher à l'aide d'une pipette ;
- Compléter à environ 100 ml avec la solution d'acide sulfurique diluée ;
- Ajouter avec la solution ferreuse jusqu'à passage du mélange à la coloration rouge violacé. Soit V_1 le volume de solution ferreuse utilisée.

Au cours de la réaction redox, on assiste aux modifications suivantes des degrés d'oxydation :



Cr subit une réduction et passe de 6 à 3



Fe subit une oxydation et passe de 2 à 3

Donc : Une solution molaire en $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ correspond à 6 N et une solution molaire en Fe^{++}

à 1N.

Soit : N_1 = normalité de Fe^{++} ,

V_1 = volume de solution ferreuse utilisé

N_2 = normalité de la solution de dichromate, soit $0.04 \times 6 = 0.24$ N

V_2 = volume de dichromate

On a : $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$

$N_1 = N_2 \cdot V_2 / V_1$

$N_1 = 0.24 \cdot 10 / V_1 = 2.4 / V_1$

3.5.1.5.Essai à blanc

Il a pour but d'évaluer la consommation de dichromate par les réducteurs qui pourraient se trouver dans le mélange et qui ont pour origine un manque de pureté des réactifs et l'utilisation d'une verrerie douteuse.

Effectuer cet essai parallèlement à la détermination de la DCO, mais en remplaçant la prise d'essai par 10 ml d'eau distillée.

On appellera V_B le volume de solution ferreuse utilisé pour obtenir le changement de coloration

3.5.1.6.Préparation de l'échantillon

Homogénéiser l'échantillon si besoin est et introduire dans l'ordre, dans un ballon de 250 ml :

- 10 ml d'échantillon à l'aide de l'éprouvette ; rincer l'éprouvette d'un jet de pissette d'eau distillée, transvaser les eaux de lavage dans le ballon ;
- Quelques billes de verre ou équivalent ;
- Une pincée de sulfate mercurique, environ 0.4 g ;
- 5 ml de dichromate à la pipette ;
- 15 ml d'acide sulfurique concentré (dangereux), à l'aide d'une éprouvette ; procéder à cette opération avec précaution et en agitant doucement le vase d'un mouvement circulaire. Il est souhaitable de poser au cours de toute l'opération le ballon sur un lit de glace afin d'éviter que le dégagement de chaleur n'entraîne la disparition des matières volatiles. (On peut éventuellement refroidir le ballon sous l'eau du robinet).
- Relier le réfrigérant au ballon et l'alimenter avec l'eau du robinet ;
- Porter à ébullition sous reflux pendant 2 h ; l'ébullition doit être régulière, sans soubresauts ni excès ;
- Laisser refroidir le ballon ;
- Entraîner au fond du ballon, par un jet de pissette, les dépôts qui se sont formés sur la paroi interne ;
- Retirer le ballon du dispositif de chauffage et du réfrigérant ;
- Compléter à environ 75 ml avec de l'eau distillée et laisser refroidir à la température ambiante.

3.5.1.7.Dosage

- Transvaser le contenu du ballon dans un erlenmeyer de 250 ;

- Rincer le ballon avec le minimum d'eau distillée et joindre les eaux de lavage au mélange ;
- Introduire quelques gouttes de ferroïne dans l'ermeneyer ;
- Titrer par la solution ferreuse jusqu'à ce que la coloration bleu vert passe au brun rouge.

Soit V_e le volume de solution ferreuse utilisée.

3.5.1.8.Expression des résultats

La DCO exprimée en mg/l est donnée par la formule :

$$\text{DCO mg/l} = \frac{800.N_1.(V_B - V_e)}{V_0}$$

Avec : V_B = volume de solution ferreuse utilisé pour l'essai à blanc

V_e = volume de solution ferreuse utilisé pour l'échantillon

V_0 = volume de la prise d'essai

N_1 = normalité de la solution ferreuse

3.5.2. Méthode spectrophotométrique

Bien que la colorimétrie utilise un photomètre ou un spectrophotomètre, elle est commode car la plupart des fabricants offrent des réactifs pré-mélangés, donc, il faut seulement ajouter vos échantillons aux réactifs. La colorimétrie simplifie également les mesures, car l'opérateur n'a qu'à désigner les échantillons et laisser l'instrument finir le travail. Pour ces avantages, La colorimétrie représente la méthode prédominante pour quantifier la Demande Chimique en Oxygène (DCO).

3.5.2.1.Matériels

- Un bloc chauffant pouvant atteindre une température de 180°C conçu pour accueillir des tubes obstrués munis de joints en Téflon.
- Un spectrophotomètre UV-visible.
- Réactifs pré-mélangés.

3.5.2.2.Mode opératoire

Ajouter les échantillons aux tubes de réactifs pré-mélangés.

Suite à la fermeture hermétique et à l'homogénéisation, les tubes sont ensuite placés dans le bloc chauffant à une température de 148°C pendant une durée de 2 heures.

La détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 420 nm. La quantification de l'oxydant résiduel est ensuite effectuée en mesurant l'absorbance du mélange réactionnel refroidi (à une température de 20°C) par rapport à de l'eau distillée.

3.6. Mesure de la Demande biochimique en Oxygène DBO

La demande biochimique en oxygène (DBO) est une expression pour indiquer la quantité d'oxygène qui est utilisée pour la destruction de matières organiques décomposables par des processus biochimiques. La détermination de la DBO sert à évaluer la concentration des polluants organiques dans les entrées et sorties de station d'épuration biologique, c'est-à-dire à mesurer le rendement. La mesure de la DBO₅ est faite selon la méthode manométrique basée

sur le principe du respiromètre de WARBURG au cours duquel la respiration de la biomasse est directement mesurée par un appareil. Un volume d'échantillon est placé dans des flacons à bouchon rodé.

3.6.1. Principe de la méthode manométrique

Une quantité d'eau est versée dans une bouteille d'incubation de 300 ml, reliée à un manomètre à mercure ou fermée avec un bouchon muni d'un capteur de pression (oxytop). Le volume choisi est fonction de la gamme de mesures souhaitée. L'appareil de mesure, de type IS 602, est placé dans un réfrigérateur maintenu à 20°C. On suit ensuite, en fonction du temps, soit tous les jours pendant 5 jours pour la DBO₅, la consommation d'oxygène, qui se traduit par une diminution de la pression d'air. On procède enfin à la correction de la mesure par un facteur correctif qui dépend de la quantité d'échantillon prélevée et de la gamme de mesure souhaitée.

L'oxydation des matières organiques provoque la formation de CO₂ qui sera piégé par une solution de KOH. Ainsi il se développe une dépression dans la bouteille.

L'adjonction de 1 allyle 2 thio-urée : C₄H₈N₂S permet d'inhiber la nitrification car l'oxydation des dérivés ammoniacaux et des nitrites en nitrates absorbe également de l'oxygène. Cette amine joue un rôle d'inhibiteur. A introduire pour la mesure des eaux de sortie.

3.6.2. Mode opératoire

- Mesurer la quantité désirée (tableau 3) avec le ballon jaugé de trop-plein et verser dans la bouteille propre ;
- Introduire l'agitateur magnétique dans chaque bouteille ;
- Ajouter une pincée de l'allyle thio-urée ;
- Mettre 2 pastilles d'hydroxyde de potassium dans chaque bouchon intérieur (noir) avec deux pincettes ;
- Visser sans fermer hermétiquement le bouchon ;
- Mettre sur le système d'agitation à 20 °C ;
- Laisser s'établir l'équilibre pendant 30 mn et fermer hermétiquement le bouchon ;
- Relever les valeurs après 5 jours (système Oxytop) ;
- Utiliser les mesures des autres groupes et déterminer la précision des mesures.

Il est recommandé d'effectuer le double de chaque dosage (selon la disponibilité du matériel de mesure).

Tableau 3 : Facteur de conversion de la DBO₅ en fonction du volume de prise

Portée de mesure	Quantité	Facteur
0 – 40	432 ml	1
0 – 80	365 ml	2
0 – 200	250 ml	5
0 – 400	164 ml	10
0 – 800	97 ml	20
0 – 2000	43.5 ml	50
0 – 4000	22.7 ml	100

- **Quantité à analyser**

La demande biochimique en oxygène pour une analyse dépend de la charge en substances organiques. La mesure de la DBO₅ peut être évaluée à environ 80 % de la DCO.

La valeur réelle est calculée comme suit :

$$\text{DBO}_5 \text{ (mgO}_2\text{/l)} = \text{Valeur lue} * \text{facteur}$$

Mesurer les quantités pour faire l'analyse avec le ballon jaugé de trop plein et pour prendre les quantités exactes.

- **Quantité à mesurer**

- Eaux brutes 164 ml ;
- Eaux décantées 250 ml ;
- Eaux épurées 432 ml.

- **Valeur du pH**

Les valeurs de pH les plus favorables aux procédés biologiques se trouvent entre 6.5 et 7.5

- **Température**

L'échantillon doit être introduit dans l'enceinte à 20 °C exactement.

3.6.3. Méthode de dilution

On prépare des échantillons convenables de l'eau résiduaire à examiner avec une eau de réseau (eau stabilisée à 20°C pendant 48h). On mesure la variation de l'oxygène dissous au temps 0 et au temps 5 jours. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une variation de 35 à 60%.

3.6.3.1. Mode opératoire

- Faire les dilutions adéquates avec de l'eau pure ;
- Mettre dans le flacon une pincée d'allyle thio-urée pour éviter la nitrification (eau sortie) ;
- Remplir le flacon à ras bord avec la dilution ;
- Mettre l'extenseur de volume sur le flacon ;

- Introduire la sonde avec le système d'agitation ;
- Mettre le flacon avec la sonde sur l'agitateur magnétique ;
- Agiter jusqu'à stabilisation de la valeur de la pO_2 ;
- Noter cette valeur ;
- Après 5 jours à l'obscurité et à 20°C, mesurer la concentration de l'oxygène dissous.

3.6.3.2. Volume de la prise d'essai

Le volume de la prise d'essai est fonction de la valeur de la DCO. Pour les eaux urbaines, on utilise la formule suivante : $\text{Prise d'essai maximale} = 4000/\text{DCO (mgO}_2/\text{l)}$

On réalise deux prises d'essai différentes : une max et une mini (la moitié de la prise max)

3.6.4. Calcul de la DBO

La relation suivante permet de calculer la valeur de la DBO en mgO_2/l :

$$\text{DBO}_5 = ((P_0 - P_5) - (K_0 - K_5)) * V/E$$

Avec : P_0 concentration d' O_2 dans la dilution au début de l'essai ;

P_5 : Concentration d' O_2 dans la dilution à la fin de l'essai (après 5 jours) ;

K_0 : Concentration d' O_2 dans l'eau de dilution au début de l'essai

K_5 : Concentration d' O_2 dans l'eau de dilution à la fin de l'essai (après 5 jours) ;

V : Volume du flacon

E : Prise d'essai

Remarque : Les deux essais peuvent être faits avec la même dilution maximale. Le test avec l'eau n'est pas nécessaire si la consommation de l' O_2 est inférieure à 0.2 mg/l

3.6.5. Relation entre la DBO, la DCO et le COT

Lorsqu'on établit pour une eau des relations entre la DBO, la DCO et le COT (carbone Organique total), il faut tenir compte de certains facteurs qui peuvent modifier les corrélations.

Parmi ces facteurs, on peut noter que :

- Une partie de la DCO de certaines eaux industrielles est due à l'oxydation par le dichromate des ions ferreux, des sulfures, des sulfites, des composés azotés et d'autres composés minéraux.
- Certains composés sont totalement ou partiellement résistants à l'oxydation chimique et biologique et ne participent pas ainsi à la DCO ou à la DBO. Cependant la totalité du carbone organique est comptabilisée lors de la détermination du COT.
- La DBO est influencée par différents facteurs, sans effet sur la détermination de la DCO ou du COT, tels que le pH, l'adaptation des micro-organismes, le taux de dilution et les composés toxiques.

3.7. Détermination de l'indice de MOHLMAN (IM)

L'indice de Mohlman (IM) a été proposé par Mohlman en 1934 pour évaluer la capacité de décantation des boues. Cet indice mesure le volume de boues décanté en 30 minutes par rapport à la concentration en matières en suspension (MES) des boues, exprimée en grammes. Il est

également connu sous le nom d'indice de volume des boues (IVB) ou sous l'appellation anglaise de sludge volume index (SVI).

La valeur moyenne de cet indice se situe autour de 80 à 150 ml\g.

$$IM = V_{30} / [MES] \text{ [mg/l]}$$

Avec :

V_{30} en ml\l

[MES] en g\l.

L'indice (IM) est influencé par une valeur spécifique de la Matière Organique (MES), l'état de minéralisation et la phase de croissance de la boue, ainsi que de la température. Des travaux de Merckel (1972) montrent que la valeur de l'IM est sujette à variations et ne représente pas une caractéristique réellement fiable du comportement des boues si celles-ci sont concentrées.

A cet effet, on peut tracer le V_{30} d'une boue concentrée en fonction de la concentration ou de la dilution. Lorsque le volume décanté est inférieur à 300ml\l, on se situe toujours dans la zone de proportionnalité entre la concentration de la boue et le volume décanté. C'est pour cette raison que l'on utilise cette limite de V_{30} pour calculer un indice de Mohlman modifié : l'indice de boue (IB).

On calcule cet indice en utilisant la plus faible dilution qui donne un V_{30} inférieur à 300ml\l divisé par la concentration en MES du bassin d'aération.

$$IB = V_{30} \text{ de la dilution la plus faible} < 300 \text{ ml\l} / [MES] * 1 \text{ dilution}$$

3.7.1. Matériel

- Eprouvette de 1000 ml ou cône de Imhof de 1L ;
- Support horizontal ;
- Chronomètre.

3.7.2. Mode opératoire

- Prélever un échantillon dans le bassin d'aération après une durée d'au moins 15 minutes de fonctionnement des aérateurs et le plus loin possible de la recirculation.
- Prendre 1000 mL de liquide mixte.
- Agiter l'éprouvette vigoureusement et la maintenir à l'abri de la lumière.
- A l'aide d'un chronométrer compter 30 minutes et noter le V_{30} (volume de boues décantées).
- Dans le cas où le volume de boue (V_{30}) dépasse 300 mL.L-1, il est recommandé de procéder à une dilution de la liqueur mixte en utilisant de l'eau clarifiée afin de ramener le volume des boues décantées en dessous de 300 mL.L-1, avant de poursuivre le processus.
- Après un laps de temps de 30 minutes, il convient de relever la valeur du V_{30} . Si le volume des boues décantées est en deçà de 300 mL.L-1, cette valeur sera utilisée pour le calcul de l'indice de boues. Si non on procède par la dilution de la liqueur mixte une autre fois jusqu'à ce que le volume V_{30} sera inférieur à 300mL.L-1.

3.7.3. Expressions des résultats

$IM = V_{30} / [MES]$

$IB = [V_{30} \cdot F_d] / [MES]$ Unités : ml boues / gboues

IM : Indice de Mohlman ;

IB : Indice de boues ;

V_{30} : décanté (boues) ;

[MES] : Concentration des matières en suspension ;

F_d : Facteur de dilution.

3.7.4. Interprétation des résultats

- $IM < 50 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$: Décantabilité mauvaise.
- $50 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} < IM < 80 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$: Décantabilité moyenne.
- $80 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1} < IM < 150 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$: Bonne décantabilité.
- $IM > 150 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$: Foisonnement (*bulking*).

3.8. Mesure des phosphates

Le phosphore est un constituant essentiel des eaux naturelles et des eaux usées, où il se présente presque exclusivement sous diverses formes de phosphates.

Les formes de phosphates sont généralement classées en deux catégories principales :

- Orthophosphates : Ce sont les formes les plus simples et directement assimilables.
- Phosphates Totaux : Cette catégorie englobe toutes les formes de phosphore (orthophosphates, polyphosphates, et phosphates organiques).

Ces phosphates peuvent se trouver :

- Sous forme soluble ;
- Dans des particules de détritits ;
- Dans les organismes aquatiques.

Les phosphates atteignent les eaux usées, les effluents et les eaux polluées par diverses voies :

- Sources Domestiques et Commerciales : L'utilisation de l'eau pour la lessive et le nettoyage ajoute de grandes quantités de phosphates, car ces composés sont des constituants majeurs de nombreux produits de nettoyage commerciaux.
- Sources Agricoles et Urbaines : Les orthophosphates appliqués comme engrais sur les terres agricoles ou résidentielles sont entraînés vers les eaux de surface par le ruissellement des eaux de pluie et, dans une moindre mesure, par la fonte des neiges.
- Sources Biologiques : Les phosphates organiques sont principalement formés par des processus biologiques. Ils proviennent des déchets corporels et des résidus alimentaires qui contribuent aux eaux d'égout.

3.8.1. Méthode de Dosage des Orthophosphates par Colorimétrie

En milieu acide, l'orthophosphate réagit avec le molybdate d'ammonium pour former de l'acide molybdophosphorique, qui est ensuite réduit en bleu de molybdène par le chlorure stanneux. L'intensité de la couleur bleue est directement proportionnelle à la concentration en phosphate. L'absorbance est mesurée à 690 nm à l'aide d'un spectrophotomètre.

3.8.2. Appareillage Nécessaire

- Spectrophotomètre
- Verrerie de laboratoire
- Plaque chauffante
- Tube de Nessler

3.8.3. Réactifs

- **Réactif au Molybdate d'Ammonium** : 25 g de molybdate d'ammonium sont dissous dans 175 ml d'eau distillée. 280 ml d'acide sulfurique concentré sont ajoutés à 400 ml d'eau distillée, puis le mélange est refroidi. La solution de molybdate est ajoutée et le mélange est dilué à 1000 ml.
- **Réactif au Chlorure Stanneux** : 2,5 g de chlorure stanneux frais sont dissous dans 100 ml de glycérol. Le mélange est chauffé au bain-marie et agité avec une baguette de verre pour accélérer la dissolution.
- **Solution Standard de Phosphate** : 219,5 mg de phosphate d'hydrogène et de potassium (KH_2PO_4) de pureté AR (pour analyse) séché sont dissous dans de l'eau distillée et complétés à 1000 ml. Dans cette solution mère, 1 ml=50,0 mg de phosphate. 10 ml de cette solution mère sont dilués à 1000 ml pour obtenir une solution de travail où 1 ml=0,05 mg. Des solutions étalons d'une concentration allant de 0 (blanc) à 0,05 mg/L avec des intervalles de 0,01 mg/L sont préparées en diluant la solution de travail avec de l'eau distillée.

3.8.4. Protocole

1. À 50 ml de l'échantillon filtré, ajouter 4 ml du réactif au molybdate d'ammonium et environ 4 à 5 gouttes du réactif au chlorure stanneux.
2. Après environ 10 minutes, mais avant 12 minutes, la couleur développée est mesurée par photométrie à 690 nm et une courbe d'étalonnage est préparée.
3. Un **blanc de réactif** est systématiquement effectué en le soumettant au même traitement, mais en utilisant de l'eau distillée à la place de l'échantillon.
4. La valeur de la concentration en phosphate est obtenue en comparant l'absorbance de l'échantillon à la courbe étalon et est exprimée en mg/L.

3.8.5. Calcul

$$\text{Phosphates} = \frac{\text{Absorbance de l'échantillon} \times \text{Conc. de la Sol. Ét.} \times 1000}{\text{Absorbance de la Sol. Ét.} \times \text{Volume d'échantillon prélevé}}$$

- Phosphates (mg/L) : Concentration en phosphate de l'échantillon analysé, généralement exprimée en milligrammes de phosphate par litre.
- Absorbance de l'échantillon : Valeur d'absorbance mesurée au spectrophotomètre pour l'échantillon testé.
- Conc. de la Sol. Ét.* (Concentration du Standard) : Concentration connue du standard (solution étalon) utilisé pour la mesure, généralement exprimée en mg.
- 1000 : Facteur de conversion utilisé pour ajuster les unités (souvent pour convertir un volume de ml en L).

- Absorbance de la Sol. Ét.* (Absorbance du Standard) : Valeur d'absorbance mesurée au spectrophotomètre pour la solution étalon.
- Volume d'échantillon prélevé : Volume de l'échantillon testé, généralement exprimé en ml.

***Note :** Cette formule utilise une méthode par comparaison directe avec un seul standard. Dans la pratique courante en laboratoire, la concentration est généralement déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage (réalisée avec plusieurs standards de concentrations différentes) pour une plus grande précision, comme mentionné dans le protocole précédent.

3.9. Mesure de l'Oxygène dissous OD

Les niveaux d'oxygène dissous (OD) dans les eaux naturelles et les eaux usées dépendent des activités physiques, chimiques et biochimiques du milieu aquatique. L'analyse de l'OD est un test clé pour le contrôle de la pollution de l'eau et des processus de traitement des déchets.

3.9.1. Méthode à Électrode à Membrane

Diverses modifications de la méthode iodométrique ont été développées pour éliminer ou minimiser les effets des interférences. Néanmoins, cette méthode reste inapplicable à une variété d'eaux usées industrielles et domestiques. De plus, la méthode iodométrique n'est pas adaptée aux tests sur le terrain et ne peut pas être facilement adaptée pour la surveillance en continu ou pour les déterminations d'OD in situ.

Les méthodes polarographiques utilisant l'électrode à goutte de mercure ou l'électrode de platine rotative n'ont pas toujours été fiables pour l'analyse de l'OD dans les eaux usées domestiques et industrielles, car les impuretés dans la solution d'essai peuvent provoquer l'empoisonnement de l'électrode ou d'autres interférences.

Avec les systèmes à électrode recouverte d'une membrane, ces problèmes sont minimisés. L'élément de détection est protégé par une membrane plastique perméable à l'oxygène qui sert de barrière de diffusion contre les impuretés. Dans des conditions d'état stable, le courant est directement proportionnel à la concentration d'OD.

Des électrodes à membrane de type polarographique ainsi que galvanique ont été utilisées pour les mesures d'OD dans les lacs et réservoirs, pour l'étude des cours d'eau et le contrôle des effluents industriels, pour la surveillance en continu de l'OD dans les unités de boues activées, et pour les études estuariennes et océanographiques.

Étant complètement submersibles, les électrodes à membrane sont adaptées à l'analyse in situ. Leur portabilité, leur facilité d'utilisation et d'entretien les rendent particulièrement pratiques pour les applications sur le terrain. En laboratoire, elles sont utilisées pour l'analyse continue de l'OD dans les cultures bactériennes, y compris l'essai de la DBO (Demande Biochimique en Oxygène).

Les électrodes à membrane fournissent une excellente méthode pour l'analyse de l'OD dans les eaux polluées, les eaux très colorées et les effluents fortement chargés. Leur utilisation est particulièrement recommandée dans les conditions défavorables à la méthode iodométrique ou lorsque celle-ci et ses modifications sont sujettes à de sérieuses erreurs causées par des interférences.

3.9.1.1.Principe

Les électrodes à membrane sensibles à l'oxygène de type polarographique ou galvanique sont composées de deux électrodes métalliques solides en contact avec un électrolyte de support et séparées de la solution d'essai par une membrane sélective.

La différence fondamentale entre les systèmes galvanique et polarographique est que :

- Dans le système galvanique, la réaction électrochimique est spontanée (similaire à celle d'une pile à combustible).
- Dans le système polarographique, une source externe de tension appliquée est nécessaire pour polariser l'électrode indicatrice.

Les membranes de polyéthylène et de fluorocarbène sont couramment utilisées car elles sont perméables à l'oxygène moléculaire et sont relativement robustes. Dans tous ces instruments, le « courant de diffusion » est linéairement proportionnel à la concentration d'oxygène moléculaire. Le courant peut être facilement converti en unités de concentration (par exemple, milligrammes par litre) grâce à diverses procédures d'étalonnage.

3.9.1.2.Appareillage

Électrode à membrane sensible à l'oxygène, polarographique ou galvanique, avec son appareil de mesure approprié (compteur/afficheur).

3.9.1.3.Procédure

a) Étalonnage

Il est impératif de suivre exactement la procédure d'étalonnage du fabricant pour obtenir la précision et l'exactitude garanties. Généralement, les électrodes à membrane sont étalonnées par lecture :

- Soit contre l'air.
- Soit contre un échantillon de concentration en OD connue (déterminée par méthode iodométrique).
- Ainsi que dans un échantillon avec une concentration d'OD nulle. (Ajouter un excès de sulfite de sodium (Na_2SO_3) et une trace de chlorure de cobalt (CoCl_2) pour amener l'OD à zéro).

Il est préférable d'étalonner avec des échantillons de l'eau à analyser. Éviter l'étalonnage iodométrique lorsqu'on suspecte la présence de substances interférentes.

Les procédures recommandées sont les suivantes :

- **Eau douce (non polluée) :** Étalonner dans la solution d'essai ou l'eau distillée, selon ce qui est le plus pratique.
- **Eau salée :** Étalonner directement avec des échantillons d'eau de mer ou des eaux ayant une concentration en sel constante supérieure à 1000 mg/L.
- **Eau douce contenant des polluants ou des substances interférentes :** Étalonner avec de l'eau distillée, car des résultats erronés peuvent se produire avec l'échantillon.
- **Eau salée contenant des polluants ou des substances interférentes :** Étalonner avec un échantillon d'eau propre ayant la même teneur en sel que l'échantillon. Ajouter une

solution concentrée de chlorure de potassium (KCl) à de l'eau distillée pour obtenir la même conductance spécifique que celle de l'échantillon. Pour les eaux océaniques polluées, étalonner avec un échantillon d'eau de mer non polluée.

- **Eau d'estuaire (teneur en sel variable) :** Étalonner avec un échantillon d'eau de mer non contaminée, ou d'eau distillée ou d'eau du robinet. Déterminer la concentration en chlorure ou en sel de l'échantillon et réviser l'étalonnage pour tenir compte du changement de solubilité de l'oxygène dans l'eau d'estuaire.

b) Mesure de l'échantillon

Suivre toutes les précautions recommandées par le fabricant pour garantir des résultats acceptables. Lors du changement de membrane, veiller à éviter la contamination de l'élément de détection et le piégeage de minuscules bulles d'air sous la membrane, ce qui peut entraîner une réponse réduite et un courant résiduel élevé. Assurer un débit d'échantillon suffisant à la surface de la membrane pour éviter une réponse erratique.

a) Validation de l'effet de la température

Vérifier fréquemment un ou deux points pour valider les données de correction de la température.

REFERENCES

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), and Water Environment Federation (WEF). (2023). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (24th ed.). APHA

Central Pollution Control Board (CPCB), India. (2011). *Guide Manual: Water and Wastewater Analysis*. Ministry of Environment and Forests.

Environmental Monitoring and Support Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency. (1979). *Handbook for Analytical Quality Control in Water and Wastewater Laboratories* (EPA-600/4-79-019). U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.

Environmental Monitoring and Support Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency. (1983). *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.

Food Safety and Standards Authority of India (FSSAI). (2016). *Manual of Methods of Analysis of Foods: Water*. Ministry of Health and Family Welfare, Government of India.

Freese, S. F., Trollip, D. L., & Nozaic, D. J. (2004). *Manual for testing of water and wastewater treatment chemicals: Final report* (WRC Report No: 1184/1/04). Water Research Commission.

Hach Company. (2012). *Water Analysis Handbook* (7th ed.). Hach Company.

S. Mohana Sundari, M. E., & SRM Valliammai Engineering College. (2021). *1903610 - Water and Waste Water Analysis Laboratory Manual* (Regulation 2019). SRM Valliammai Engineering College, Department of Civil Engineering.

U.S. Environmental Protection Agency. (1979). *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes* (EPA-600/4-79-020). Office of Research and Development, Environmental Monitoring and Support Laboratory.